

# Optische Eigenschaften niederdimensionaler Übergangsmetalloxide unter Druck

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen  
Fakultät der Universität Augsburg



vorgelegt von  
DIPL.-MIN. SIMONE FRANK

November 2007

Erstgutachter: Prof. Dr. C.A. Kuntscher  
Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Loidl

Tag der mündlichen Prüfung: 25.01.2008

---

## Veröffentlichungen und Berichte:

### 2005

1. C.A. Kuntscher, **S. Frank**, I. Loa, K. Syassen, T. Yamauchi und Y. Ueda  
*Infrared properties of the quasi-one-dimensional superconductor  $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  under pressure*  
Phys. Rev. B **71**, 220502(R)(2005)
2. C.A. Kuntscher, **S. Frank**, I. Loa, K. Syassen, T. Yamauchi und Y. Ueda  
*Infrared properties of the quasi-one-dimensional superconductor  $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  under pressure*  
ANKA Annual report (2005)

### 2006

3. C.A. Kuntscher, **S. Frank**, I. Loa, K. Syassen, T. Yamauchi und Y. Ueda  
*Pressure-dependent infrared properties of the quasi-one-dimensional  $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$*   
Physica B **378-380**, 896-897 (2006)
4. C.A. Kuntscher, **S. Frank**, I. Loa, K. Syassen, F. Lichtenberg, T. Yamauchi und Y. Ueda  
*High-pressure infrared spectroscopy on quasi-one-dimensional metals*  
Infrared Phys. & Technol. **49**, 88 (2006)
5. C.A. Kuntscher, **S. Frank**, K. Kamarás, G. Glupp, E. Kováts, S. Pekker, Gy. Bényei und I. Jalsovszky  
*Pressure-dependent infrared spectroscopy on the fullerene rotor-stator compound  $\text{C}_{60} - \text{C}_8\text{H}_8$*   
phys. stat. sol.(b), **243**, 13, 2981-2984 (2006)
6. **S. Frank**, C.A. Kuntscher, I. Loa, K. Syassen und F. Lichtenberg  
*Effect of pressure on the polarized infrared optical response of the quasi-one-dimensional conductor  $\text{LaTiO}_{3.41}$*   
Phys. Rev. B **74**, 054105 (2006)

- 
7. C.A. Kuntscher, **S. Frank**, A. Pashkin, M. Hoinkis, M. Klemm, M. Sing, S. Horn und R. Claessen  
*Possible pressure-induced insulator-to-metal transition in low-dimensional TiOCl*  
Phys. Rev. B **74**, 184402 (2006)
  8. **S. Frank**, C.A. Kuntscher, I. Loa, K. Syassen und F. Lichtenberg  
*High -pressure infrared micro-spectroscopy on quasi-one-dimensional LaTiO<sub>3.4</sub> under pressure*  
ANKA Annual report (2006)
  9. C.A. Kuntscher, **S. Frank**, R. Klingeler und B. Büchner  
*Charge dynamics of the quantum spin system Sr<sub>2.5</sub>Ca<sub>11.5</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub> under pressure*  
ANKA Annual report (2006)

## 2007

10. **S. Frank**, C.A. Kuntscher, I. Gregora, Jan Petzelt, T. Yamauchi und Y. Ueda  
*Pressure-induce changes in the optical properties of quasi-one-dimensional  $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$*   
Phys. Rev. B **76**, 075128 (2007)
11. C.A. Kuntscher, **S. Frank**, T. Yamauchi und Y. Ueda  
*Pressure-induced changes in the optical properties of quasi-one dimensional  $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$*   
ANKA Annual report (2007)
12. C.A. Kuntscher, **S. Frank**, A. Pashkin, H. Hoffmann, A. Schönleber, S. van Smaalen, M. Hanfland, S. Glawion, M. Klemm, M. Sing, S. Horn und R. Claessen,  
*Pressure-induced metallization and structural phase transition of the Mott-Hubbard insulator TiOBr*  
cond-mat/0710.4126 akzeptiert bei Phys. Rev. B (Rapid communications)

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen niederdimensionaler Übergangsmetalloxide</b>	<b>5</b>
2.1	Einführung in die Besonderheiten der niederdimensionalen Übergangsmetalloxide . . . . .	5
2.2	Elektronische Modelle zur Beschreibung des MIR-Bandes . . . . .	6
2.2.1	Hubbard-Modell . . . . .	7
2.2.2	Polaronen-Modell . . . . .	9
2.2.3	Interband-Anregungen . . . . .	14
2.3	Druckinduzierte Effekte . . . . .	16
2.3.1	Dimensionaler Übergang . . . . .	16
2.3.2	Struktureller Phasenübergang . . . . .	17
2.3.3	Supraleitung in niederdimensionalen Systemen . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Experimentelle Messtechnik</b>	<b>21</b>
3.1	Theoretische Grundlagen . . . . .	21
3.1.1	Drude-Lorentz-Modell . . . . .	22
3.1.2	Kramers-Kronig-Relationen . . . . .	30
3.1.3	Summen-Regel . . . . .	30
3.2	Fouriertransformations-Spektroskopie . . . . .	32
3.2.1	Prinzip der Fouriertransformations-Spektroskopie . . . . .	32
3.2.2	Beschreibung des verwendeten FTIR-Spektrometers . . . . .	33
3.3	Fouriertransformations-Spektroskopie unter Druck . . . . .	35
3.3.1	Optische Eigenschaften des Diamantstempels . . . . .	35
3.3.2	Diamantstempel-Druckzelle . . . . .	36
3.3.3	Druckbestimmung mit Hilfe der Rubinlumineszenz . . . . .	38

3.3.4	Infrarot-Mikrospektroskopie . . . . .	41
3.3.5	Reflexionsmessung unter Druck . . . . .	44
3.3.6	Reflexionsmessungen unter Druck mit Synchrotronstrahlung . . .	47
3.3.7	Vorgehensweise bei der Auswertung der Reflektivitätsspektren . .	49
3.4	Ramanspektroskopie unter Druck . . . . .	54
3.4.1	Inelastischer Streuprozess . . . . .	54
3.4.2	Messaufbau . . . . .	56
<b>4</b>	<b>Untersuchte Materialien</b>	<b>59</b>
4.1	Der quasi-eindimensionale Supraleiter $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ . . . . .	59
4.2	Das Perowskit-verwandte System $\text{LaTiO}_{3,41}$ . . . . .	67
4.3	Das Spinketten- und Spinleitersystem $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . . . . .	71
4.4	Gemeinsamkeiten und Unterschiede der untersuchten Systeme . . . . .	81
<b>5</b>	<b>Messergebnisse: Druckinduzierte Änderungen in den IR- und Raman-</b>	
	<b>spektren</b>	<b>85</b>
5.1	$\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ . . . . .	85
5.1.1	Reflexionsmessungen im MIR-Bereich . . . . .	86
5.1.2	Reflexionsmessungen im FIR-Bereich . . . . .	90
5.1.3	Raman-Messungen . . . . .	92
5.2	$\text{LaTiO}_{3,41}$ . . . . .	97
5.2.1	Reflexionsmessungen im MIR-Bereich . . . . .	97
5.2.2	Reflexionsmessungen im FIR-Bereich . . . . .	100
5.3	$\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . . . . .	102
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>107</b>
6.1	Druckinduzierte Phänomene in $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ und $\text{LaTiO}_{3,41}$ . . . . .	107
6.1.1	Polaronische Ladungsträger in $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ und $\text{LaTiO}_{3,41}$ ? . . .	107
6.1.2	Druckinduzierte Änderungen in $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ . . . . .	113
6.1.3	Druckinduzierte Änderungen in $\text{LaTiO}_{3,41}$ . . . . .	116
6.2	Druckinduzierte Phänomene in $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . . . . .	118
6.2.1	Druckinduzierte Änderungen entlang der Leiterichtung . . . . .	118
6.2.2	Druckinduzierte Änderungen senkrecht zu den Leitern . . . . .	124
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>127</b>

<b>A</b>	<b>Anhang: Korrektur der IR-Spektren</b>	<b>131</b>
A.1	$\beta$ -Na <sub>0,33</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> FIR ( <b>E</b>   b) . . . . .	132
A.2	LaTiO <sub>3,41</sub> FIR ( <b>E</b>   a) . . . . .	133
A.3	Sr <sub>2,5</sub> Ca <sub>11,5</sub> Cu <sub>24</sub> O <sub>41</sub> ( <b>E</b>   c) . . . . .	134
A.4	Sr <sub>2,5</sub> Ca <sub>11,5</sub> Cu <sub>24</sub> O <sub>41</sub> ( <b>E</b>   a) . . . . .	136
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>139</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>153</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>155</b>





# 1 Einleitung

Die quasi-eindimensionalen Übergangsmetalloxide zeichnen sich durch ein stark anisotropes elektronisches Verhalten aus. Diese Anisotropie ist bedingt durch die Kristallstruktur der Systeme. Strukturelle Einheiten wie Atome, Polyeder, Oktaeder usw. bilden Ketten, Doppelketten oder Leiterstrukturen, wodurch der orbitale Überlapp entlang der Ketten oder Leiterbeine wesentlich höher ist als senkrecht dazu. Dies führt zu einer metallischen Leitfähigkeit entlang der Ketten oder Leiterbeine, während senkrecht dazu ein isolierendes oder halbleitendes Verhalten beobachtet wird [1, 2, 3, 4].

Diese elektronische Anisotropie kann direkt durch die polarisationsabhängige Infrarotspektroskopie untersucht werden. So ist entlang der leitenden Kristallrichtung die Reflektivität hoch und es wird eine Plasmakante beobachtet. Dagegen ist in senkrechter Richtung die Reflektivität niedrig und es treten starke Phononanregungen im niederfrequenten Bereich auf [1, 5, 6, 7].

Aufgrund der Eindimensionalität und der schmalen d-Bänder in den Übergangsmetalloxiden können sowohl starke Elektron-Elektron-Wechselwirkungen als auch Elektron-Phonon-Wechselwirkungen auftreten. Diese starken Wechselwirkungen können zu Instabilitäten im System führen. Im Fall der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen kann eine Ladungsordnung oder eine Spindichte-Welle auftreten [8, 9]. Die starken Elektron-Phonon-Wechselwirkungen können zu einem Peierls-Übergang und der Ausbildung einer Ladungsdichte-Welle führen [10, 11]. Diese Instabilitäten verursachen einen Metall-Isolator-Übergang im System. Durch starke Elektron-Phonon-Wechselwirkungen kann es auch zur Bildung selbstgebundener Ladungsträger, den so genannten Polaronen, kommen.

Die Effekte, welche im Material aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen und der Elektron-Phonon-Wechselwirkungen auftreten, reagieren empfindlich auf äußere Einflüsse wie Temperatur und magnetische Felder und sind stark von der Breite der elektronischen Bänder abhängig. Die Kompression des Kristallgitters erhöht in der Regel den orbitalen Überlapp und die elektronischen Bänder verbreitern sich. Eine Möglichkeit zur Komprimierung der Kristallstruktur ist der Austausch von Atomen mit gleicher

elektronischer Konfiguration aber kleinerem Ionenradius. Hierbei wird ein so genannter chemischer Druck angelegt. Eine andere Möglichkeit zur Komprimierung des Kristallgitters bietet das Anlegen eines äußeren Drucks an das System. Der große Vorteil bei diesem Verfahren liegt in der Möglichkeit einer kontinuierlichen Änderung der Bandbreite, so können z.B. Phasenübergänge detailliert untersucht werden. Daher erlaubt das Anlegen von äußerem Druck eine systematische Untersuchung der physikalischen Eigenschaften des Systems als Funktion der Bandbreite bzw. des orbitalen Überlapps, vor allem entlang der anfangs isolierenden Richtung.

Aus der Kombination von optischer Spektroskopie und Drucktechnik ergibt sich ein großer Vorteil, da es sich hierbei um eine kontaktlose Messung handelt. Probleme, die bei der Kontaktierung der Probe, z.B. bei Widerstandsmessungen unter Druck auftreten, werden hier umgangen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die zur Gruppe der quasi-eindimensionalen Übergangsmetalloxide gehörenden Systeme  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LaTiO}_{3,41}$  und  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  mit Hilfe der optischen Spektroskopie unter Druck untersucht. Für alle drei Systeme galt es herauszufinden, inwieweit die Effekte, welche aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung oder der Elektron-Phonon-Wechselwirkung im Material entstehen, durch Anlegen eines äußeren Drucks beeinflusst werden können. Weiterhin wurde untersucht, wie sich die orbitalen Überlappe senkrecht zur leitenden Richtung mit steigendem Druck ändern und ob ein dimensionaler Übergang unter Druck beobachtet werden kann.

In temperaturabhängigen Reflexionsmessungen der Verbindungen  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  wurde entlang der leitenden Richtung ein starkes Anregungsband im mittelinfraroten Wellenzahlenbereich bei ca.  $3000\text{ cm}^{-1}$  beobachtet (MIR-Band) [5, 6]. Beide Anregungsbänder zeigen ein ähnliches Temperaturverhalten, dieses lässt auf einen gemeinsamen Ursprung schließen. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit wurden verschiedene Interpretationsmöglichkeiten diskutiert [6, 5]. Dieses sind polaronische Anregungen, eine Anregung aufgrund starker Elektron-Elektron-Wechselwirkungen (Hubbard-Modell), d-d-Übergänge oder Ladungstransfer-Anregungen. Ein Ziel bei der Untersuchung dieser Systeme mit Hilfe der optischen Spektroskopie unter Druck war, mehr Information über den elektronischen Ursprung der Anregungsbänder zu erhalten.

In  $\text{LaTiO}_{3,41}$  wurde bereits in druckabhängigen Röntgenbeugungsmessungen ein struktureller Phasenübergang bei einem Druck von ca. 18 GPa gefunden [12]. Aus den Röntgendaten konnte leider keine detaillierte Analyse der Struktur der Hochdruckphase vorgenommen werden. So war ein weiteres Ziel bei der Untersuchung von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  ein besseres Verständnis über die elektronische Struktur und die Kristallstruktur in der

---

Hochdruckphase zu erhalten: ist z.B. die starke elektronische Anisotropie der Niederdruckphase noch vorhanden?

Das Interesse am  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  wuchs vor allem nachdem Yamauchi et al. einen supraleitenden Zustand bei 10 K und einem Druck von 7 GPa gefunden hatten [13]. Hinsichtlich der Supraleitung ist eine wichtige Frage, ob die Elektron-Phonon-Wechselwirkung die treibende Kraft für den supraleitenden Zustand ist oder andere Wechselwirkungen mitberücksichtigt werden müssen. Oberhalb von ca. 9 GPa wird der supraleitende Zustand in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  unterdrückt [13]. Es ist in der Literatur jedoch noch nicht klar, was die Ursache für die Unterdrückung der Supraleitung ist. Ein Grund wäre z.B. ein auftretender struktureller Phasenübergang. Die druckabhängigen optischen Spektroskopie-Messungen bei Raumtemperatur sollen Hinweise zur Rolle der Elektron-Phonon-Wechselwirkungen in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  liefern und inwieweit sie eine Rolle im Druckbereich, bei dem bei tiefen Temperaturen Supraleitung auftritt, spielen. Außerdem wird die Möglichkeit eines strukturellen Phasenübergangs in diesem Druckbereich erörtert.

Die dritte Verbindung  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  gehört zum System  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Die Kristallstruktur dieses Systems ist aus Schichten mit Cu-O-Ketten und Schichten mit Cu-O-Leitern aufgebaut [14]. Es konnte gezeigt werden, dass die Ladungsträger in den Leiterschichten beweglich und in den Ketten lokalisiert sind [15]. Aus theoretischen Rechnungen geht hervor, dass die Effekte in den Leiterschichten mit dem Hubbard-Modell, bei dem nur die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen berücksichtigt sind, beschrieben werden können [16]. Aus den Vergleichen der theoretischen Bandstrukturechnungen mit den gemessenen optischen Daten wurde abgeleitet, dass die Anregungen bei niedrigeren Frequenzen von Anregungen innerhalb der Leiterstrukturen stammen und die optischen Anregungen bei hohen Frequenzen von den Anregungen innerhalb der Kettenstrukturen entstehen [17]. In den optischen Messungen wird beobachtet, dass mit steigendem Ca-Gehalt das spektrale Gewicht bei hohen Frequenzen abnimmt und bei niedrigen Frequenzen zunimmt. Dies lässt vermuten, dass Ladungsträger von den Ketten auf die Leiter transferiert werden [17]. Das Ca-Atom ist, wie aus dem Periodensystem hervor geht, kleiner als das Sr-Atom. Durch Ersetzen der Sr-Atome mit Ca-Atome werden die Gitterparameter beeinflusst und das Volumen der Einheitszelle wird kleiner [14]. Eine Erhöhung des Ca-Gehalts entspricht daher einem chemischen Druck. Eine interessante Fragestellung in diesem System ist, ob das Anlegen eines externen Drucks auch zu einer Umverteilung der Ladungsträger zwischen den Ketten und Leitern führt. Die  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindungen mit hohem Ca-Gehalt  $x \geq 11$  besitzen bei ca. 4 GPa und ca. 6 K eine supraleitenden Phase.  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  weist aufgrund der Cu-O-Schichten eine star-

ke Ähnlichkeit mit den zweidimensionalen Hochtemperatursupraleitern (HTSC, engl.: high-temperature superconductor) auf. Es stellt sich dann die Frage, ob es sich bei dem supraleitenden Zustand in  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  um ein eindimensionales oder wie in den HTSC um ein zweidimensionales Phänomen handelt. Zum besseren Verständnis der Auswirkung des Drucks auf die physikalischen Eigenschaften von  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  wurden im Rahmen dieser Arbeit Reflexionsmessungen unter Druck in einem breiten Frequenzbereich durchgeführt. Es wird die Druckabhängigkeit der Ladungsträgerverteilung und der Effekt des Drucks auf die Dimensionalität bei Raumtemperatur untersucht.

Die Arbeit gliedert sich in sieben Kapitel. Zu Beginn erfolgt in Kapitel 2 eine Einführung in die theoretischen Modelle und in die Effekte, die unter Druck auftreten können. Danach folgt in Kapitel 3 eine Einführung in die Messtechnik. Hier wird auf die Fouriertransformations-Spektroskopie eingegangen, wobei der Schwerpunkt auf den Besonderheiten der Fouriertransformations-Spektroskopie unter Druck gelegt wurde. Danach wird auf die Ramanspektroskopie unter Druck eingegangen, die für die Charakterisierung der  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ -Verbindung verwendet wurde. In Kapitel 4 werden die untersuchten Materialien vorgestellt und abschließend ihre Gemeinsamkeiten aber auch Unterschiede herausgearbeitet. Die Ergebnisse der druckabhängigen Infrarot- und Raman-Messungen werden in Kapitel 5 dargestellt und in Kapitel 6 diskutiert. Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung in Kapitel 7.

# 2 Theoretische Grundlagen

## niederdimensionaler Übergangsmetalloxide

### 2.1 Einführung in die Besonderheiten der niederdimensionalen Übergangsmetalloxide

Übergangsmetalloxide zeichnen sich durch eine große Breite an physikalischen Phänomenen aus. Der Grund liegt zum einen in der Struktur der d-Bänder und zum anderen im Auftreten der Übergangsmetalloxide in verschiedenen Oxidationsstufen [18, 19].

Die niederdimensionalen Übergangsmetalloxide nehmen hierbei eine Sonderstellung ein. In diesen Systemen werden aufgrund der Kristallstruktur anisotrope elektronische Eigenschaften beobachtet. So bilden die strukturelle Bausteine wie Atome, Polyeder, Oktaeder usw. im quasi-eindimensionalen Fall Ketten, Doppelketten oder Leiterstrukturen; im zweidimensionalen Fall werden Schichtstrukturen gebildet. Durch den großen Überlapp der elektronischen Orbitale entlang der Ketten bzw. innerhalb der Schichten wird eine kohärente Bewegung der Ladungsträger ermöglicht. Senkrecht dazu ist der orbitale Überlapp gering und es ist nur eine inkohärente Hüpfbewegung der Ladungsträger möglich.

Einige der am meisten untersuchten niederdimensionalen Übergangsmetalloxide sind die Hochtemperatursupraleiter [20]. Ihre Kristallstruktur besteht aus Cu-O-Ebenen, die schichtartig gestapelt sind. Daher ist die Leitfähigkeit entlang der Schichten hoch und senkrecht dazu gering.

Ein anderes interessantes quasi-eindimensionales System ist  $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$ , welches auch als blaue Bronze bezeichnet wird. Die Struktur ist aus  $\text{MoO}_6$ -Oktaedern zusammengesetzt, die kettenartige Strukturen bilden; das Kalium sitzt dabei zwischen den Ketten. Bei tiefen Temperaturen bildet sich in der blauen Bronze aufgrund einer star-

ken Elektron-Phonon-Wechselwirkung eine Ladungsdichte-Welle aus und es kommt zum Metall-Isolator-Übergang [11].

In den niederdimensionalen Übergangsmetalloxiden sind sowohl Elektron-Phonon-Wechselwirkungen, die z.B. zur Ausbildung polaronischer Ladungsträger führen können, wie auch Elektron-Elektron-Wechselwirkungen vorhanden. Letztere können einen Isolatorzustand bei halber Bandfüllung erzeugen und mit dem Hubbard-Modell beschrieben werden. Für ein besseres Verständnis dieser Systeme ist es wichtig zu erfahren, welches die treibenden Wechselwirkungen sind, welche die physikalischen Eigenschaften des Systems bestimmen. Die Elektron-Phonon-Wechselwirkungen und die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen können durch die Parameter Temperatur und Druck beeinflusst werden. Für die Elektron-Phonon-Wechselwirkungen führt die Änderung der elektronischen Bandbreite zur Änderung der Wechselwirkung. Es gilt, je kleiner die Bandbreite, desto größer die Elektron-Phonon-Wechselwirkungen [21]. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen sind hauptsächlich über das Verhältnis  $U/t$  gegeben. Der Parameter  $U$  beschreibt die *onsite*-Coulomb-Energie und  $t$  das Ladungstransfer-Integral. Wird die Temperatur oder der Druck geändert, so verändert sich im Allgemeinen der Parameter  $t$  und damit die Stärke der Wechselwirkung. Die Untersuchung der oben genannten Wechselwirkungen kann also mittels Messungen unter Druck- und Temperaturvariationen erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Parameter Druck zur Untersuchung der quasi-eindimensionalen Übergangsmetalloxide verwendet.

Im Folgenden werden die elektronischen Modelle vorgestellt, mit denen sich die optischen Eigenschaften der Systeme beschreiben lassen. Außerdem wird auf die unter Druck stattfindenden Effekte eingegangen.

## 2.2 Elektronische Modelle zur Beschreibung des MIR-Bandes

Ein weit verbreitetes Merkmal in der optischen Leitfähigkeit von niederdimensionalen Systemen ist ein starkes MIR-Band entlang der leitenden Richtung [1, 22]. Dieses Band gibt einen Hinweis auf die elektronischen Eigenschaften des Systems. In den drei hier untersuchten Materialien wird auch ein solches Band beobachtet [6, 5, 17].

Es gibt verschiedene Möglichkeiten zur Erklärung des Ursprungs dieses Bandes:

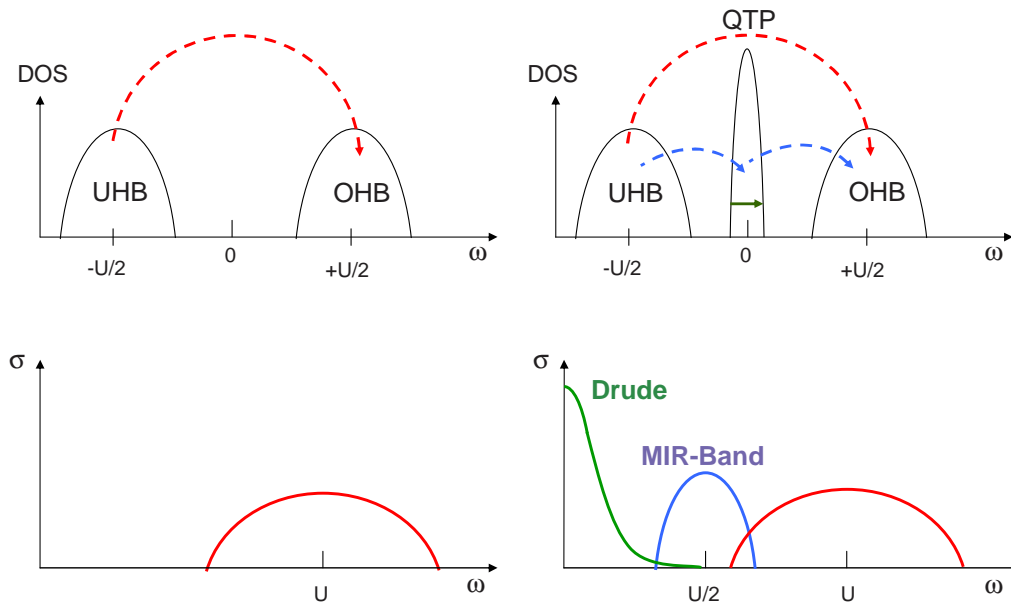
1. Hubbard-Band (Elektron-Elektron-Wechselwirkungen)
2. Polaronen-Band (Elektron-Phonon-Wechselwirkungen)

3. Ladungstransfer-Anregungen
4. Orbitale Anregungen

In den folgenden Unterkapiteln werden diese möglichen Erklärungen vorgestellt. Dabei wird vor allem auf die zu erwartenden Beiträge in der optischen Leitfähigkeit bzw. Reflektivität sowie deren Änderungen unter Druck eingegangen.

### 2.2.1 Hubbard-Modell

In Materialien mit starken Elektron-Elektron-Wechselwirkungen kommt es trotz halber Bandfüllung zu einem isolierenden Verhalten [8]. Dies kann nicht mehr mit einer einfachen Bandtheorie beschrieben werden.



**Abbildung 2.1:** Vereinfachte schematische Skizze der Zustandsdichte DOS im Hubbard-Modell für den Fall des Mott-Isolators und des metallischen Zustandes sowie die dazugehörigen Beiträge in der optischen Leitfähigkeit (nach [23]). Mit UHB wird das untere Hubbard-Band und mit OHB das obere Hubbard-Band bezeichnet. QTP bezeichnet den Quasiteilchen-Peak, der sich im metallischen Zustand an der Fermienergie ausbildet. Die möglichen elektronischen Anregungen sind durch farbige Pfeile markiert. Es ist zu beachten, dass im Fall realer Systeme bei endlicher Temperatur immer eine endliche Zustandsdichte zwischen den Bändern vorhanden ist.

Zur Beschreibung des isolierenden Verhaltens bei halber Bandfüllung wurde das Hubbard-Modell entwickelt, welches die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen mit berücksichtigt [24].

Wird nur die nächste Nachbar-Wechselwirkung betrachtet, lautet der Hubbard Hamilton-Operator bei der Berücksichtigung eines elektronischen Bandes:

$$\mathcal{H}_{\text{Hubbard}} = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} \left( c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \right) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.1)$$

Die entscheidenden Parameter sind hier das Ladungstransfer-Integral  $t$  und die *onsite*-Coulomb-Wechselwirkung  $U$ . Es werden die Gitterplätze  $i$  und  $j$  betrachtet,  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  bezeichnet die Spins und  $\langle ij \rangle$  bedeutet, dass eine Summation über die Nächsten-Nachbar-Plätze durchgeführt wird. Die Operatoren  $c_{i\sigma}^\dagger$  und  $c_{i\sigma}$  beschreiben die Erzeugung und Vernichtung der Elektronen. Die Zustandsdichte der Elektronen  $n_{i\sigma}$  ist definiert über  $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ .

Das Verhältnis  $U/t$  bestimmt, ob das System ein Metall oder ein Mott-Isolator ist. Treten keine Elektron-Elektron-Wechselwirkungen auf ( $U = 0$ ) findet man nur ein elektronisches Band (einfache Bandtheorie). Durch starke Elektron-Elektron-Wechselwirkungen  $U > 0$  spaltet das Band in ein unteres und ein oberes Hubbard-Band (UHB und OHB) auf, mit dem Abstand  $U$  und einer Bandbreite, welche proportional zu  $t$  ist. Da die Zustandsdichte bei diesem Prozess erhalten bleibt, kann jedes der beiden Bänder nur halb so viele Elektronen aufnehmen wie das ursprüngliche Band.

Durch eine Erweiterung des Hubbard-Modells auf unendliche Dimensionen ist es möglich, die Lücke zwischen den zwei Extrema für  $U$  und  $t$  zu schließen. Es wurde beobachtet, dass sich für  $U/t$  unterhalb eines kritischen Wertes ein Quasiteilchen-Peak (QTP) an der Fermienergie ausbildet [25, 23].

Eine vereinfachte schematische Skizze der Zustandsdichte (DOS, engl.: *density of states*) und der möglichen Beiträge in der optischen Leitfähigkeit für den Fall des Isolator- und des Metall-Zustandes ist in Abb. 2.1 zu sehen. Hierbei ist zu beachten, dass im Fall realer Systeme bei endlicher Temperatur immer eine endliche Zustandsdichte zwischen den einzelnen Bänder vorhanden ist.

In der optischen Leitfähigkeit wird für den Mott-Isolator ein Anregungsband mit einer Breite von ca.  $8t$  bei der Energie  $U$  erwartet, welches durch Übergänge vom UHB ins OHB entsteht [23]. Für den metallischen Fall sind mehrere Übergänge möglich [25, 23]:

- Übergänge innerhalb des QTPs an der Fermienergie; dies führt zu einem Beitrag



in der optischen Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen, dem sogenannten Drude-Term.

- Anregungen vom UHB zum QTP oder vom QTP zum OHB; dadurch entsteht in der optischen Leitfähigkeit ein Anregungsband bei  $U/2$  mit einer Breite von ca.  $4t$ , welches im mittel-infrarot (MIR) Bereich liegt.
- Übergänge vom UHB ins OHB; dadurch entsteht ein Anregungsband, wie beim Mott-Isolator, bei der Energie  $U$  mit einer Breite von ca.  $8t$ .

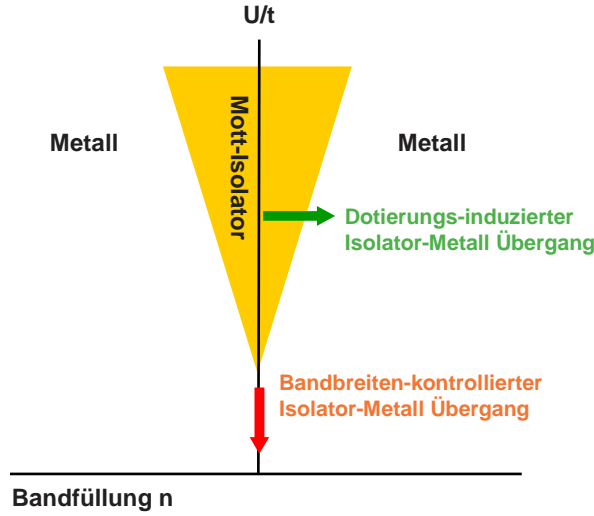
In Systemen mit starken Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, bei denen ein Mott-Isolator-Zustand auftritt, gibt es, wie in Abb. 2.2 zu sehen ist, zwei Möglichkeiten einen Übergang in einen metallischen Zustand zu erreichen. Einerseits kann dies durch Änderung der Bandfüllung des Systems durch Dotierung erreicht werden [26] oder andererseits durch eine Variation des Verhältnisses  $U/t$ , z.B. durch Anlegen eines äußeren Drucks [27]. Mit steigendem Druck wird die Bandbreite vergrößert und  $t$  nimmt zu; bei Überschreitung eines kritischen Wertes wird ein druckinduzierter Isolator-Metall-Übergang beobachtet.

Durch Anlegen eines äußeren Drucks an ein dotiertes System verbreitern sich die Bänder zunehmend und die Zustandsdichte des QTP's erhöht sich. Dies führt in der optischen Leitfähigkeit zu einer Erhöhung des Drude-Terms. Außerdem wird durch die Bandverbreiterung der Abstand zwischen UHB und OHB kleiner und das MIR-Band schiebt sich bei steigendem Druck zu niedrigeren Frequenzen.

### 2.2.2 Polaronen-Modell

Bei starken Elektron-Phonon-Wechselwirkungen im System kann es zur Bildung von Polaronen kommen. Polaronen sind Quasiteilchen, bestehend aus einem Elektron und den umgebenden Ionen, welche in einem polaren Festkörper aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkungen aus ihrer Gleichgewichtsposition verschoben sind. Diese Gitterverzerrung führt zur Bildung einer Potentialmulde, in welcher das Elektron sich bevorzugt aufhält. Dadurch nimmt Beweglichkeit der Elektronen ab und man spricht auch von einem *self-trapping* der Ladungsträgern. Die Beweglichkeit der Polaronen wird über ihre effektive Masse ausgedrückt.

In den optischen Eigenschaften sind klare Anzeichen für eine Polaronenbildung im Material zu beobachten, vor allem ein breites Anregungsband im mittel-infrarot Bereich [21]. Ein solches Band wurde in den Titanaten, Kupraten, Nickelaten und Manganaten



**Abbildung 2.2:** Metall-Isolator-Phasendiagramm, welches auf dem Hubbard-Modell basiert. Die horizontale Achse gibt das Verhältnis  $U/t$  an und die vertikale Achse die Bandfüllung  $n$ . Die gelbe Fläche ist im Prinzip metallisch steht aber unter einem starken Einfluss des Metall-Isolator Übergangs, bei welchem Ladungsträger durch intrinsische Kräfte wie Fluktuation und Elektron-Gitter Kopplung lokalisiert werden. Der bandbreiten-kontrollierte sowie der dotierungs-induzierte Isolator-Metall Übergang sind durch die Pfeile gekennzeichnet (nach [8]).

gefunden und als Hinweis für polaronische Ladungsträger interpretiert [28, 10, 29, 30, 31, 32, 33]. Aufgrund des Wechselwirkungsmechanismus werden zwei Extreme, die großen und die kleinen Polaronen, unterschieden.

## Große Polaronen

In Materialien mit relativ großen elektronischen Bandbreiten kommt es durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung nur zu einer kleinen Änderung in der effektiven Masse. Sie tritt aufgrund der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Gitter auf. Dadurch entsteht ein Quasiteilchen das über mehrere Atomplätze verschmiert ist und einen Polaronenradius  $R$

$$\frac{R}{a} \approx \frac{t}{V} \quad (2.2)$$

besitzt. Wobei  $a$  die Gitterkonstante,  $t$  der Hüpffparameter und  $V$  die Stärke der Wechselwirkung ist. Das Polaron wird als groß bezeichnet, wenn der Hüpffparameter viel größer als die Stärke der Wechselwirkung ist ( $t \gg V$ ).

Die optische Absorption bei niedrigen Temperaturen besteht aus einem asymmetrischen Band, welches von der Anregung und Absorption eines einzigen Polarons ins freie Ladungsträger-Band herrührt [21]. Dieses Band besitzt keine Temperaturabhängigkeit. Die Anregungsenergie für die Photoionisation entspricht der elektronischen Bindungsenergie der selbst-gebundenen Ladungsträger. Sie ist ein dreifaches der polaronischen Bindungsenergie  $E_p$ . Wie erwähnt, liegt das Absorptionsband im MIR-Bereich und seine Position ist durch

$$\omega_p \equiv 3E_p/\hbar \quad (2.3)$$

gegeben. Daher kann aus der Position des MIR-Bandes die Polaronenbindungsenergie  $E_p$  berechnet werden. Zur theoretischen Beschreibung der optischen Eigenschaften großer Polaronen wird ein phänomenologischer Ansatz verwendet [21]. Hierbei wird die Photoionisation der Ladungsträger aus einem selbst-gebundenen Zustand in einen freien Zustand betrachtet. Damit kann der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  beschrieben werden durch:

$$\frac{\alpha}{n_p} = \frac{128\pi e^2}{3m\omega c} \cdot \frac{(k(\omega)R)^3}{[1 + (k(\omega)R)^2]^4} \quad (2.4)$$

hierbei ist  $n_p$  die Polaronendichte,  $R$  der Polaronenradius,  $m$  die Polaronenmasse und  $k$  der Wellenvektor, der über  $k = \frac{\sqrt{2m(\hbar\omega - 3E_p)}}{\hbar}$  definiert ist. Durch Einsetzen von

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} \quad (2.5)$$

sowie

$$\kappa = \frac{2\pi\sigma_1\mu_1}{n\omega} \quad (2.6)$$

wobei  $\mu_1$  die magnetische Permeabilität ist, lässt sich die optische Leitfähigkeit beschreiben mit

$$\sigma_1 = n_p \frac{128e^2}{3m\omega} \cdot \frac{n}{4\mu_1} \cdot \frac{(k(\omega)R)^3}{[1 + (k(\omega)R)^2]^4} \quad (2.7)$$

Unter der Annahme eines nicht-magnetischen Materials  $\mu_1 = 1$  und für einen Brechungsindex von  $n = 2$  kann die optische Leitfähigkeit durch

$$\sigma_1 = n_p \frac{64e^2}{3m\omega} \cdot \frac{(k(\omega)R)^3}{[1 + (k(\omega)R)^2]^4} \quad (2.8)$$

ausgedrückt werden [21, 34].

Ein weiteres Merkmal in der optischen Leitfähigkeit großer Polaronen ist die Ausbildung eines Drude-Beitrages bei niedrigen Frequenzen, ähnlich dem der freien Ladungsträger. Dieser Beitrag entsteht durch die kohärente Bewegung der großen Polaronen.

Da sie über mehrere Atomplätze ausgeschmiert sind, passen sich die selbst-gebundenen Ladungsträger abwechselnd an die Atompositionen an und wandern so zwischen den Gitterplätzen.

### Kleine Polaronen

Für Materialien mit kleiner elektronischer Bandbreite können starke, kurzreichweitige Elektron-Phonon-Wechselwirkungen auftreten. Dadurch „fängt“ der Polaroneneffekt das Elektron auf einem bestimmten Gitterplatz ein und die Größe des Quasiteilchens wird vergleichbar mit dem zwischenatomaren Gitterabstand. Es gilt also:

$$R \sim \frac{at}{V} \sim a \quad (2.9)$$

Aufgrund der starken kurzreichweitigen Elektron-Phonon-Wechselwirkungen wird die Beweglichkeit der kleinen Polaronen stark eingeschränkt und ihre effektive Polaronenmasse ist groß.

Die optischen Anregungen kleiner Polaronen rühren von einem Transfer des selbst-gebundenen Ladungsträgers von einem Gitterplatz zu einem benachbarten her [21]. Phononenverbreiterungen dieses lokalen Energieniveaus bestimmen die Breite des Absorptionsbandes. Die Energie für den Übergang zwischen zwei äquivalenten Plätzen entspricht der Erniedrigung der Elektronenenergie bei der Bildung eines kleinen Polarons. Sie ist doppelt so hoch wie die Bindungsenergie des kleinen Polarons  $E_p$ , so dass die Energie des Anregungsbandes  $\omega_p = 2E_p$  entspricht. Die optische Leitfähigkeit kann für hohe Temperaturen  $T \geq \frac{\omega_0}{2k_B}$  ( $\omega_0$  = mittlere Frequenz der Phononen, an welche die Elektronen koppeln;  $k_B$  = Boltzmannkonstante) mit Hilfe von

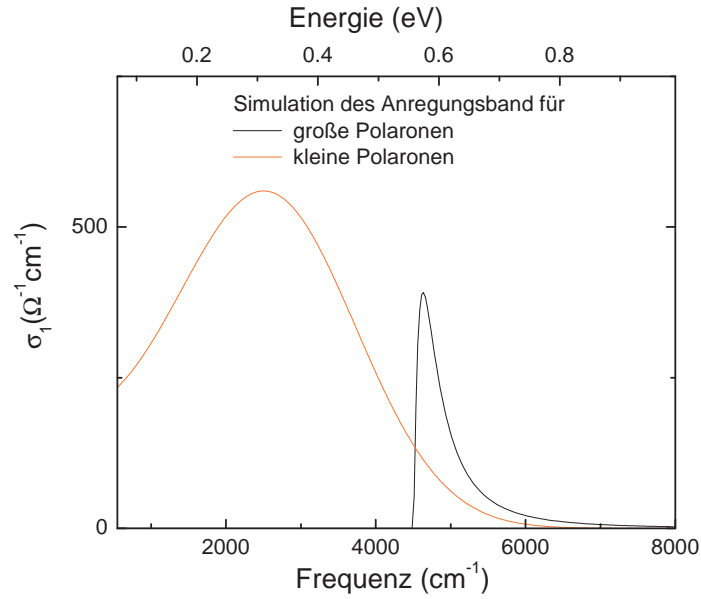
$$\sigma_1(\omega, \beta) = \sigma(0, \beta) \cdot \frac{\sinh(0,5\omega\beta)}{0,5\omega\beta} \exp \left[ -\frac{\beta\omega^2}{16E_a} \right] \quad (2.10)$$

beschrieben werden [35, 34]. Dabei ist  $\sigma(0, \beta)$  die DC-Leitfähigkeit,  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  und  $E_a$  die Aktivierungsenergie, die benötigt wird damit die Ladungsträger über die Potentialbarriere hüpfen können, wobei  $E_a$  über  $E_a = \frac{E_p}{2}$  mit der Polaronenbindungsenergie  $E_p$  gekoppelt ist. So liegt das Maximum des Polaronenbandes bei

$$\omega_p = 2E_p = 4E_a \quad (2.11)$$

und die Polaronenbindungsenergie kann aus der optischen Leitfähigkeit berechnet werden. Mit sinkender Temperatur wandert das MIR-Band zu niedrigeren Frequenzen und

wird schmaler. Anders als bei großen Polaronen ist die Bewegung der kleinen Polaronen durch quantenmechanisches Tunneln bestimmt. Da die Resonanzenergie für eine kohärente Bewegung viel kleiner als die Unordnungsenergie ist, wird die kohärente Bewegung der kleinen Polaronen in realen Materialien unterdrückt. Bei kleinen Polaronen wird kein Drude-Beitrag, der aufgrund der kohärenten Bewegung der Ladungsträger entsteht, in der optischen Leitfähigkeit beobachtet. Für eine endliche Temperatur wird aber eine DC-Leitfähigkeit aufgrund des Hüpfprozesses der kleinen Polaronen beobachtet.



**Abbildung 2.3:** Simulation der optischen Leitfähigkeit des großen und kleinen Polaronen-Modells. Die Parameter für das kleine Polaronen-Modell sind:  $\sigma(0, \beta) = 200 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  und Polaronenbindungsenergie  $E_p = 1500 \text{ cm}^{-1}$ . Für das große Polaronen-Modell wurden folgende Parameter verwendet: Polaronendichte  $n_p = 8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , Polaronenbindungsenergie  $E_p = 1500 \text{ cm}^{-1}$  und Polaronenradius  $R = 12 \text{ \AA}$

Wie schon erwähnt werden in den Titanaten, Kupraten, Nickelaten und Manganaten MIR-Bänder gefunden die im Bereich von  $1000\text{-}6000 \text{ cm}^{-1}$  liegen [28, 10, 29, 30, 31, 32, 33]. So liegen die Polaronenbindungsenergien im Bereich von  $500\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ . In Abb. 2.3 werden die durch die Gleichungen (2.8) und (2.10) erhaltenen Simulationen für das kleine und das große Polaronen-Modell gegenübergestellt. Für das kleine Polaronen-Modell wurden die Parameter:  $\sigma(0, \beta) = 200 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  und Polaronenbindungsenergie  $E_p = 1500 \text{ cm}^{-1}$  verwendet. Die Parameter für das große Polaronen-Modell sind: Polaronendichte  $n_p = 8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , Polaronenbindungsenergie  $E_p = 1500 \text{ cm}^{-1}$ , Polaronenradi-

us  $R = 12 \text{ \AA}$  und die effektive Masse des Elektrons ist gleich der freien Elektronenmasse. Die Parameter wurden frei gewählt, liegen aber im Bereich der erwarteten Werte. Es ist eindeutig zu erkennen, dass sich die Form des kleinen Polarons deutlich von dem des großen Polarons unterscheidet. Außerdem sieht man, dass für gleiche Polaronenbindungsenergie das große Polaronenband zu höheren Frequenzen schiebt. Dies spiegelt die unterschiedliche Kopplung der Polaronenbindungsenergie mit dem Bandmaximum wider.

Zusammenfassend ist im Polaronen-Modell die Position und Form des MIR-Bandes durch die Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung und die Art der Polaronen bestimmt.

Durch Anlegen eines äußeren Druckes verkürzen sich im Allgemeinen die Bindungsabstände, dadurch entsteht eine Verbreiterung der elektronischen Bänder im Material und außerdem wird das Kristallgitter steifer. Dies führt zu einer Verringerung der Elektrodichte  $N(E_F)$  an der Fermienergie  $E_F$  und die Frequenz der Phononmoden  $\omega_q$  erhöht sich. Da die Elektron-Phonon-Kopplung  $\lambda_{ep}$  mit  $N(E_F)$  und  $\omega_q$  über  $\lambda_{ep} \propto \frac{N(E_F)}{\omega_q}$  zusammenhängt [36], wird eine Verringerung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung und somit auch der Polaronenbindungsenergie bei steigendem Druck erwartet.

### 2.2.3 Interband-Anregungen

#### Ladungstransfer-Anregungen

Bei den Ladungstransfer-Anregungen werden Elektronen von einem Atom zu einem anderen angeregt. In Übergangsmetalloxiden finden Anregungen von den Sauerstoff 2p- zu den Übergangsmetall d-Zuständen statt. Diese liefern im Allgemeinen ein starkes Anregungsband in den optischen Messungen bei Energien im Bereich zwischen 3 eV und 8 eV [19], also bei viel höheren Energien als der in dieser Arbeit erfasste Messbereich (0,04 eV - 1,48 eV). In den Titanaten wurden Clusterrechnungen durchgeführt, die nicht nur die Anregungen eines Elektrons betrachten, sondern auch die gleichzeitige Anregungen mehrere Elektronen die untereinander Wechselwirken (Mehr-Elektronen-Ladungstransfer-Anregungen) berücksichtigen [37]. Es wurde gezeigt, dass Mehr-Elektronen-Ladungstransfer-Anregungen auch Anregungsbänder bei niedrigeren Frequenzen erzeugen können, so dass die Möglichkeit eines Ladungstransfer-Anregungsbandes im mittel- und nahinfrarot-Bereich nicht auszuschließen ist [37].

Im Allgemeinen zeigt die Frequenz der Ladungstransfer-Anregungsbänder keine große Temperatur- und Druckabhängigkeit.

## Orbitale Anregungen

In einer kristallinen Umgebung kommt es in Übergangsmetallionen aufgrund des starken Kristallfeldes zur Aufspaltung der d-Bänder. Bei einer oktaedrischen Umgebung des Übergangsmetallion mit kubische Symmetrie spalten sich die d-Bänder in dreifach entartete  $t_{2g}$ -Zustände und zweifach entartete  $e_g$ -Zustände auf. Bei einer tetragonalen Symmetrie am Übergangsmetallion kommt es zur weiteren Aufspaltung der  $t_{2g}$ -Zustände und  $e_g$ -Zustände. Durch die Aufspaltungen wird eine Anregung zwischen den aufgespaltenen d-Zustände möglich (d-d-Anregung) [38].

Die in der optischen Leitfähigkeit auftretenden Beiträge der d-d-Anregungen, entstehen durch elektrische Dipol-Anregungen. Die 3d-Übergangsmetalloxide, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, besitzen eine gerade 3d-Wellenfunktion. Da der Dipol-Operator aber eine ungerade Parität besitzt, sind d-d-Anregungen in Materialien mit Inversionssymmetrie am Übergangsmetallion-Platz infrarot-verboten. Das bedeutet d-d-Übergänge liefern in diesem Fall keine Beiträge zur optischen Leitfähigkeit.

Allerdings können in diesen Materialien aufgrund einer Symmetriebrechung Beiträge von d-d-Anregungen beobachtet werden und es können Phonon-induzierte d-d-Anregungen auftreten. Da es sich bei den Übergangsmetalloxiden zum Teil um gekoppelte Spinsysteme handelt, sind auch Bimagnon-plus-Phonon d-d-Anregungen möglich. Bei den Magnonen handelt es sich um die Schwingungen des Spinsystems relativ zum Gitter. Phonon-induzierte d-d-Anregungen kommen aufgrund einer simultanen Anregung eines Phonons mit ungerader Symmetrie und der d-d-Anregung zustande [39]. Hierbei entsteht eine Mischung der geraden Zustände und ungeraden Zustände. Da es sich aber um einen geringen Anteil ungerader Zustände handelt, wird ein niedriges spektrales Gewicht in der optischen Leitfähigkeit erwartet. Solche Beiträge wurden in den  $\text{RTiO}_3$  ( $\text{R} = \text{La, Sm, Y}$ ) Systeme diskutiert [40]. In diesen Systemen treten diese Anregungen bei ca. 0,3 eV auf und das Maximum in der optischen Leitfähigkeit beträgt  $1\text{-}5 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Bei der Bimagnon-plus-Phonon Anregung werden zwei Magnonen in solch einer Weise angeregt, dass der gesamte Spin null ergibt und die Inversionssymmetrie wird durch das Phonon gebrochen. Dies gibt die Möglichkeit zu einem so genannten „Magnon-exciton sideband“ in der optischen Leitfähigkeit. Die Beiträge in der optischen Leitfähigkeit von z.B.  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  bei 0,3-0,5 eV wurden auf solche Anregungen zurückgeführt [40]. Das Maximum in der optischen Leitfähigkeit beträgt bei 300 K ca.  $4 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

## 2.3 Druckinduzierte Effekte

Das Anlegen eines äußeren Drucks beeinflusst im Allgemeinen die Kristallstruktur des Materials, z.B. verkürzen sich die Bindungsabstände. Dies kann in niederdimensionalen Übergangsmetalloxiden zu einer Erhöhung des orbitalen Überlapps entlang der isolierenden Richtung führen. Dadurch erhöht sich das Ladungstransfer-Integral in dieser Richtung und es kann ein dimensionaler Übergang auftreten. Bei großen Änderungen in der Kristallstruktur unter Druck kann sich die Symmetrie ändern und es wird ein struktureller Phasenübergang unter Druck beobachtet. Ein weiteres interessantes Phänomen, das beim Anlegen eines äußeren Drucks in niederdimensionalen Übergangsmetalloxiden beobachtet wird, ist die Supraleitung.

Im Folgenden werden die druckinduzierten Effekte genauer betrachtet, dabei wird vor allem auf die Auswirkung der Druckerhöhung auf das optische Anregungsspektrum eingegangen.

### 2.3.1 Dimensionaler Übergang

Quasi-eindimensionale Übergangsmetalloxide sind aus Ketten oder Leiterstrukturen aufgebaut, die sich aus Metall-Sauerstoff Polyeder zusammensetzen. Entlang der Kettenrichtung ist ein kohärenter Transport der Ladungsträger möglich. Dieser wird über das Intraketten-Hüpfintegral  $t_{\parallel}$  bestimmt. In senkrechter Richtung kommt es zu einem inkohärenten Transport mit einem Interketten-Hüpfintegral  $t_{\perp}$ . Die Größe der beiden Hüpfintegrale ist durch die orbitalen Überlappe entlang bzw. senkrecht zu den Ketten bestimmt.

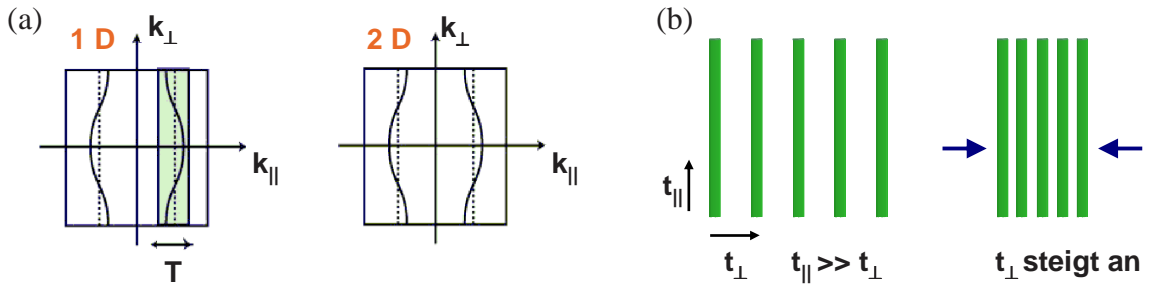
Bei der Betrachtung der Fermifläche quasi-eindimensionaler System, wie in Abb. 2.4(a) gezeigt, ist festzustellen, dass es sich jedoch nicht um zwei parallele Ebenen wie bei eindimensionalen Systemen sondern um gekrümmte Flächen handelt. So sind diese Systeme nicht mehr eindimensional und können nicht mehr als reine Luttingerflüssigkeiten beschrieben werden, sondern sie werden höher dimensional. Wie in Abb. 2.4(a) links zu sehen ist, wird die Zustandsdichte der Fermiverteilung bei endlicher Temperatur jedoch aufgrund der thermischen Bewegung verschmiert. Ist die Verschmierung, welche über  $k_B T$  bestimmt wird, so groß wie die Krümmung der Fermifläche treten eindimensionale Effekte auf. Somit wird die Krümmung der Fermifläche bei quasi-eindimensionalen Systemen nur bei tiefen Temperaturen wahrgenommen und es kann beim Abkühlen zu einem dimensionalen Übergang kommen [41].



Eine weitere Möglichkeit zu einem dimensionalen Übergang bietet das Anlegen eines äußeren Drucks. Bei Erhöhung des Drucks können sich, wie in Abb. 2.4 (b) dargestellt, die Abstände zwischen den Ketten verringern und der orbitale Überlapp sowie das Interketten-Hüpfintegral zunehmen. So kann es bei einem großen  $t_{\perp}$  zu kohärentem Transport und einem dimensionalen Übergang im Material kommen.

Eine Frage, welche im Rahmen dieser Arbeit behandelt wurde, ist, ob in den untersuchten quasi-eindimensionalen Systemen ein solcher dimensionaler Übergang auftritt und er mit Hilfe der Infrarotspektroskopie unter Druck beobachtet werden kann.

Für einen dimensionalen Übergang würde man erwarten, dass die optische Leitfähigkeit bei steigendem Druck entlang der anfangs isolierenden Richtung bei niederen Frequenzen ansteigt. Es sollte sich aufgrund der freien Ladungsträger ein Drude-Term ausbilden. Zusätzlich sollten aufgrund des Vorhandenseins von freien Ladungsträger die infrarot-aktiven Phononanregungen abgeschirmt werden.



**Abbildung 2.4:** (a) Schematische Darstellung der Fermifläche für quasi-eindimensionales und quasi-zweidimensionales Verhalten. Wenn die Temperatur (und damit thermische Bewegung) größer als die Krümmung der Fermifläche ist, wird die Krümmung verschmiert und es werden eindimensionale elektronische Eigenschaften beobachtet (links). Bei tiefen Temperaturen kommt der zwei-(oder drei-) dimensionale Charakter der Dispersion zum tragen (rechts). Es kommt also durch Abkühlen des Systems zu einem dimensionalen Übergang [42]. (b) Skizze des dimensionalen Übergangs in quasi-eindimensionalen Systemen unter Druck.  $t_{\parallel}$  beschreibt das Hüpfintegral entlang der Ketten und  $t_{\perp}$  das Interketten-Hüpfintegral. Durch das Anlegen eines äußeren Drucks steigt  $t_{\perp}$  an.

### 2.3.2 Struktureller Phasenübergang

Strukturelle Phasenübergänge beim Anlegen von äußerem Druck sind ein sehr häufig auftretendes Phänomen. Diese sind oft verantwortlich für eine teilweise drastischen Änderung der physikalischen Eigenschaften im System. Es ist also sehr interessant und

wichtig für das Verständnis der physikalischen Eigenschaften des Materials zu wissen, ob ein struktureller Phasenübergang unter Druck auftritt oder nicht.

Aus Röntgendiffraktionsmessungen kann die Kristallstruktur ermittelt werden, das Auftreten oder Verschwinden neuer Beugungsreflexe unter Druck zeigt einen strukturellen Phasenübergang an. Durch detaillierte Analyse, z.B. Rietveld-Verfeinerung, kann die Kristallstruktur der Hochdruck-Phase ermittelt werden. Für Proben mit großer oder komplizierter Einheitszelle ist es jedoch schwierig, eine solche Auswertung durchzuführen.

Es gibt aber auch in den optischen Messungen Möglichkeiten, aufgrund von Änderungen im infrarot- (IR-) bzw. Raman-Spektrum Rückschlüsse auf einen möglichen strukturellen Phasenübergang zu ziehen, wenn er auch meist nicht näher spezifiziert werden kann. So wird meistens aufgrund der Symmetrieänderung bei strukturellen Phasenübergängen das Auftreten oder Verschwinden von Phononmoden im IR- bzw. Raman-Spektrum beobachtet. Treten keine neuen Moden auf, können große Diskontinuitäten im Druckverhalten der Phononfrequenzen ein Hinweis auf einen strukturellen Phasenübergang sein.

### 2.3.3 Supraleitung in niederdimensionalen Systemen

1911 entdeckte H. K. Onnes [43], dass beim Abkühlen von Quecksilber auf Temperaturen unterhalb von 4,2 K der Widerstand unmessbar klein wird und eine Supraleitung auftrat. Der Widerstand nahm sprunghaft ab, so dass die Übergangstemperatur  $T_c$  auch als Sprungtemperatur bezeichnet wird.

Zur Beschreibung des supraleitenden Zustandes wurde die nach ihren Entdeckern Bardeen, Cooper und Schrieffer benannte BCS-Theorie entwickelt [44]. Die Theorie nimmt an, dass die Elektronen aufgrund einer Elektron-Phonon-Austauschwirkung eine anziehende Wechselwirkung besitzen und so genannte Cooper-Paare bilden. Diese sind nur durch Korrelationen gebunden, so dass der Impuls und der Spin der zwei Elektronen im Cooper-Paar gegensätzlich sind. Es handelt sich hierbei um Impuls-korrelierte Elektronen. Die Fermifläche wird in der BCS-Theorie als Kugel beschrieben.

Auf der Suche nach Materialien mit sehr hohen Sprungtemperaturen, stießen Bednorz und Müller auf niederdimensionale Cu-O-Verbindungen [20]. Dies hat zu einem Boom auf dem Gebiet der Supraleitung geführt und heute sind Materialien mit  $T_c$  im Bereich von 100 K und mehr bekannt. Die Kristallstrukturen der Verbindungen bestehen aus Cu-O-Schichten in deren Zwischenebenen Erdalkalimetalle und seltene Erden sit-

zen. Sie zeichnen sich durch ein quasi-zweidimensionales elektrisches Verhalten aus. So wird innerhalb der Schichten eine höhere elektrische Leitfähigkeit gemessen als senkrecht dazu. Ein großer Disput herrscht darüber, ob die Elektron-Phonon-Austauschwirkung allein ausreicht, um diese hohen  $T_c$ 's zu erreichen oder ob die Beschreibung innerhalb des Hubbard-Modells in bessere Übereinstimmung mit den beobachteten Phänomenen ist. Außerdem wird in diesen Systemen die Fermi-Fläche durch die d-Bänder bestimmt, die Annahme der BCS-Theorie, die Fermifläche als Kugel zu beschreiben, ist nicht mehr ausreichend.

Es wurden auch noch andere unkonventionelle Supraleiter innerhalb der Schweren-Fermionen Verbindungen [45], den organische Bechgaard-Salze [46] und ET-Salze [47], und in quasi-eindimensionale Übergangsmetalloxid Verbindungen wie z.B. die hier untersuchten  $\beta$ - $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  [13, 48], gefunden. Eine interessante Übereinstimmung im Phasendiagramm besteht zwischen den organischen Verbindungen und den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen. So zeigt das Phasendiagramm der Systeme eine direkte Nachbarschaft einer Ladungsordnung mit einer Supraleitung [49, 47, 13, 48].



## 3 Experimentelle Messtechnik

### 3.1 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zur Analyse und Interpretation der Messergebnisse vorgestellt.

Die optischen Eigenschaften der Materie werden durch den komplexen Brechungsindex beschrieben [50, 51, 52].

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (3.1)$$

Der Realteil ist gegeben durch:

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{c}}{\mathbf{v}} \quad (3.2)$$

wobei  $\mathbf{c}$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und  $\mathbf{v}$  die Geschwindigkeit des Lichts in der jeweiligen Materie ist. Der Imaginärteil  $\kappa$  ist der so genannte Extinktionskoeffizient und beschreibt die Absorption des Lichts im Material.

Die Beschreibung der Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit der Materie erfolgt über die Maxwellgleichungen. Trifft eine elektromagnetische Welle auf einen Festkörper, entsteht ein dielektrisches Verschiebungsfeld im Festkörper. Dieses wird durch die dielektrische Konstante  $\tilde{\epsilon}_r$  ausgedrückt.

$$\mathbf{D}(\omega) = \tilde{\epsilon}_r(\omega) \cdot \mathbf{E}(\omega) \quad (3.3)$$

Die dielektrische Konstante ist somit der Proportionalitätsfaktor zwischen dem Verschiebungsfeld im Festkörper und des elektrischen Feldes der elektromagnetischen Welle. Sie gibt die Durchlässigkeit der Materie für elektromagnetische Felder an und kann durch den komplexen Brechungsindex wie folgt ausgedrückt werden:

$$\tilde{\epsilon}_r = \tilde{n}^2 \quad (3.4)$$

mit

$$\tilde{\epsilon}_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (3.5)$$

und durch einsetzen von Gleichung (3.1) folgt:

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \text{ und } \varepsilon_2 = 2n\kappa \quad (3.6)$$

Dieses bedeutet, dass bei bekanntem  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$ ,  $n$  und  $\kappa$  berechnet werden können und umgekehrt.

In der Infrarot-Spektroskopie, welches die hauptsächlich verwendete Messtechnik für diese Arbeit ist, sind die physikalischen Messgrößen die Reflektivität  $R(\omega)$  und Transmissivität  $T(\omega)$ . Da die untersuchten Verbindungen alle in Reflexion gemessen wurden, wird im Folgenden nur auf diesen Fall eingegangen. Der Zusammenhang zwischen  $R(\omega)$  und dem komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}$  ist über die Fresnel-Gleichung gegeben. Dort gilt bei senkrechtem Einfall der Lichtwelle:

$$R = \left| \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \right|^2 \quad (3.7)$$

Hierbei ist  $\tilde{n}_1$  der komplexe Brechungsindex des dielektrischen Mediums der Umgebung und  $\tilde{n}_2$  der komplexe Brechungsindex der Probe. Für eine Messung an Luft wird  $\tilde{n}_1 = 1$  gesetzt. Für die Interpretation, den Vergleich mit anderen Messmethoden und der theoretischen Beschreibung der gemessenen Daten wird mit dem Realteil der optischen Leitfähigkeit  $\sigma_1$  gearbeitet. Da dieser die elektronischen und phononischen Anregungen des Materials aufzeigt. Er kann aus  $\varepsilon_2$  über die Gleichung:

$$\sigma_1 = \frac{\varepsilon_2 \cdot \omega}{4\pi} \quad (3.8)$$

berechnet werden.

Aus den gemessenen Reflektivitätsdaten kann man  $\sigma_1$  über eine Beschreibung der Messdaten mit dem Drude-Lorentz-Modell oder durch die Verwendung der Kramers-Kronig-Relationen erhalten. In den folgenden Kapitel werden die Prinzipien des Drude-Lorentz-Modells und den Kramers-Kronig-Relationen vorgestellt.

### 3.1.1 Drude-Lorentz-Modell

In der mikroskopischen Betrachtung des Drude-Lorentz-Modells werden zwei Wechselwirkungen der elektromagnetischen Welle mit der Materie unterschieden: einerseits wird die Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit den freien, ungebundenen Ladungsträgern und andererseits die Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit den gebundenen Ladungsträgern betrachtet. Der erste Fall wird durch das Drude-Modell

beschrieben, bei dem man die dielektrische Funktion der freien Ladungsträger erhält. Das Lorentz-Modell beschreibt den zweiten Fall, in dem man die dielektrische Funktion der gebundenen Ladungsträger erhält. Im Folgenden werden das Drude- und das Lorentz-Modell eingeführt und anschließend auf reale Materialien angewandt.

### Drude-Modell

Zur Beschreibung der Wechselstrom-Leitfähigkeit eines Metalls entwickelte Drude ein Modell, welches das Metall als Elektronengas behandelt, d.h. er übertrug die kinetische Gastheorie auf die Metalle [53]. Hierbei werden Elektronen als klassische Punktteilchen mit der Masse  $m^*$  behandelt. Diese kollidieren mit Phononen oder Fehlstellen/Fremdatome mit einer Rate von  $\tau^{-1}$ , wobei  $\tau$  als Relaxationszeit bezeichnet wird. Damit lautet die Bewegungsgleichung eines Elektrons im Drude-Modell:

$$m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = e\mathbf{E} - \frac{m^*}{\tau} \mathbf{v} \quad (3.9)$$

$\mathbf{v}$  ist die Elektronendriftgeschwindigkeit in Richtung der angelegten Kraft und entspricht der Gesamtgeschwindigkeit des Elektrons.

Bei der optischen Spektroskopie ist  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ . Für  $\mathbf{v}$  wird der Ansatz  $\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 e^{-i\omega t}$  verwendet. Damit kann Gleichung (3.9) durch

$$-m^* i\omega \mathbf{v}_0 e^{-i\omega t} = e\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} - \frac{m^*}{\tau} \mathbf{v}_0 e^{-i\omega t}$$

bzw.

$$-m^* i\omega \mathbf{v} = e\mathbf{E} - \frac{m^*}{\tau} \mathbf{v}$$

ausgedrückt werden und die Gesamtgeschwindigkeit des Elektrons beträgt:

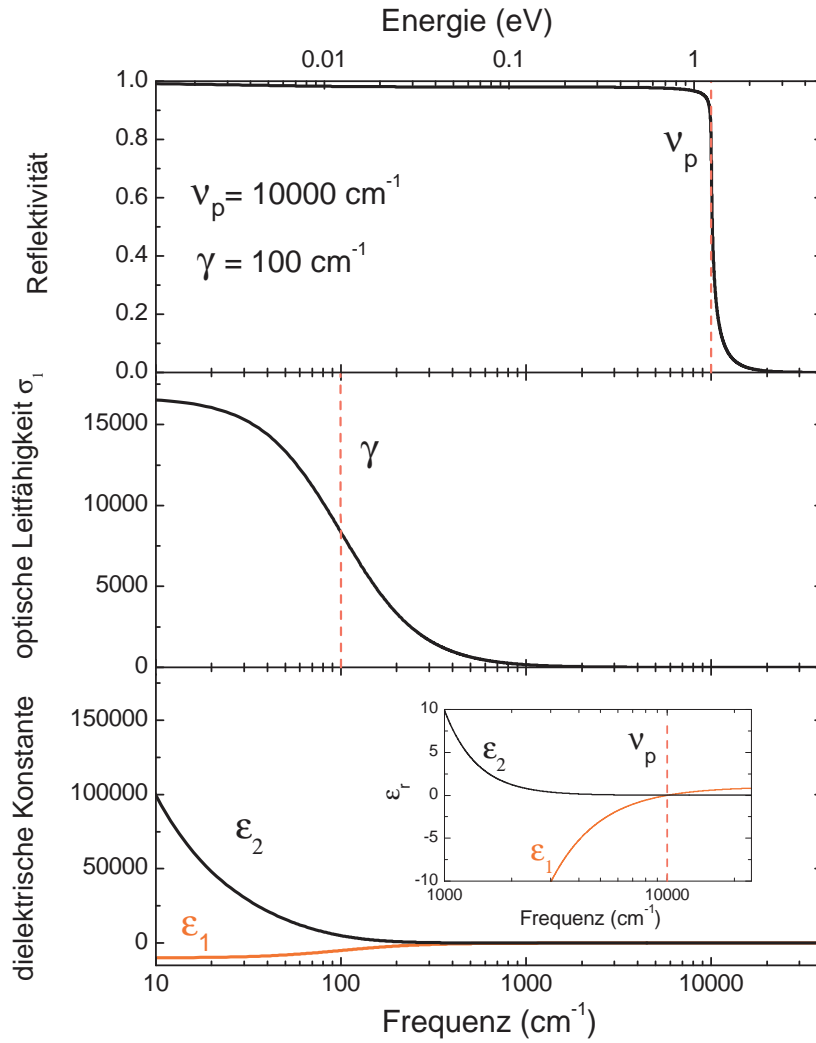
$$\mathbf{v} = \frac{e\tau}{m^*} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \mathbf{E} \quad (3.10)$$

Damit ergibt sich eine Stromdichte von

$$\mathbf{j} = ne\mathbf{v} = \frac{ne^2\tau}{m^*} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \mathbf{E} \quad (3.11)$$

wobei  $n$  die Elektronendichte im Material ist. Aus dem Vergleich mit dem Ohm'schen Gesetz  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$  folgt

$$\tilde{\sigma} = \frac{ne^2\tau}{m^*} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \quad (3.12)$$



**Abbildung 3.1:** Simulierte optische Größen für das Drude-Modell im Fall einer Luft-Proben-Grenzfläche. Als Parameter sind  $\nu_p = \frac{\omega_p}{2\pi c} = 10000 \text{ cm}^{-1}$  und  $\gamma_\nu = \frac{\gamma}{2\pi c} = 100 \text{ cm}^{-1}$  gewählt worden.



Die DC-Leitfähigkeit erhält man bei der Frequenz  $\omega = 0$ . Mit  $\tilde{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2$  erhält man:

$$\sigma_1 = \frac{\omega_p^2 \tau}{4\pi} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.13)$$

$$\sigma_2 = \frac{\omega_p^2 \tau}{4\pi} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.14)$$

hierbei ist  $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m^*}}$ . Da im Elektronengas Oszillationen der Ladungsdichte mit einer Frequenz  $\omega_p$  auftreten können, wird  $\omega_p$  auch als Plasmafrequenz bezeichnet. Für die Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit der Materie ist die Plasmafrequenz die Wellenlänge oberhalb welcher sich die Strahlung ausbreiten kann und man erwartet, dass das Material transparent wird.

Mit Gleichung (3.8) und  $\sigma_2 = (1 - \varepsilon_2) \frac{\omega}{4\pi}$  kann der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion über:

$$\varepsilon_1 = 1 - \omega_p^2 \frac{1}{(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (3.15)$$

$$\varepsilon_2 = \omega_p^2 \frac{\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (3.16)$$

ausgedrückt werden. Durch Einsetzen in Gleichung (3.5) wird die dielektrische Funktion

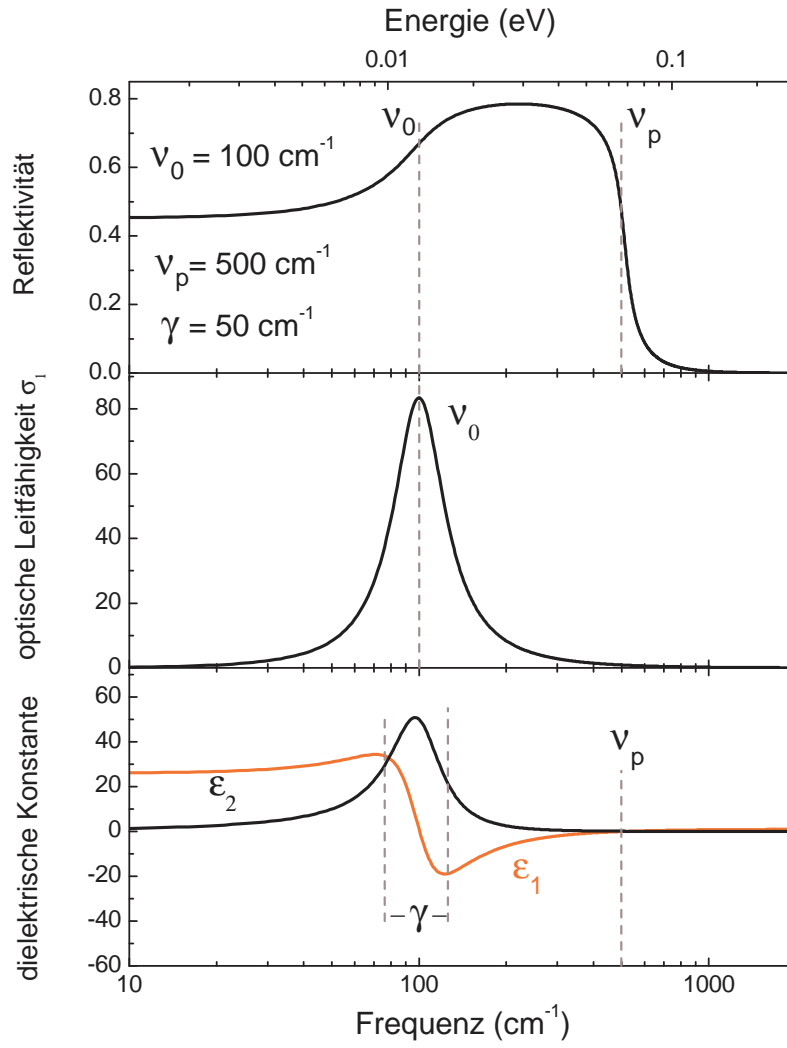
$$\tilde{\varepsilon}_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\gamma\omega} \quad (3.17)$$

erhalten. Sie wird für den Fit der Messdaten verwendet.

In Abb. 3.1 ist die Simulation der Reflektivität, des Realteils der optischen Leitfähigkeit  $\sigma_1$  und des Real- und Imaginärteils der Dielektrizitätskonstante des Drude-Modells für ein typisches Metall im Fall einer Proben-Luft-Grenzfläche dargestellt. Als Parameter wurden  $\nu_p = \frac{\omega_p}{2\pi c} = 10000 \text{ cm}^{-1}$  und  $\gamma_\nu = \frac{\gamma}{2\pi c} = 100 \text{ cm}^{-1}$  verwendet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Reflektivität oberhalb der Plasmafrequenz deutlich abfällt und das Material transparent wird.

### Lorentz-Modell

Für die Anregung der gebundenen Elektronen wird angenommen, dass sich die Elektronen in einem Gleichgewichtsabstand zum Kern befinden. Kleine Abweichungen des Elektron-Kern-Abstandes erzeugen eine rücktreibende Kraft, welche durch eine Feder mit einer Federkonstanten  $K_s$  beschrieben werden kann. Dadurch formen der positive



**Abbildung 3.2:** Simulierte optische Größen für das Lorentz-Modell im Fall einer Luft-Proben-Grenzfläche. Als Parameter wurden  $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi c} = 100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_p = \frac{\omega_p}{2\pi c} = 500 \text{ cm}^{-1}$  und  $\gamma_\nu = \frac{\gamma}{2\pi c} = 50 \text{ cm}^{-1}$  verwendet.

Kern und das negative Elektron einen elektrischen Dipol mit einer Amplitude, die proportional zu ihrem Abstand ist. Die Resonanzfrequenz  $\omega_0$  wird durch die rücktreibende Kraft und die Masse des Dipols bestimmt.

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K_s}{\mu}} \quad (3.18)$$

Die reduzierte Masse des Dipols  $\mu$  ist über die Elektronenmasse  $m_0$  und über die Masse des Kerns  $m_N$  über ( $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m^*} + \frac{1}{m_N}$ ) definiert.

Bei der Betrachtung der Wechselwirkung des elektrischen Feldes einer Lichtwelle ( $\mathbf{E}_0$ ) mit einem Atom der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  wird angenommen, dass die Masse des Kerns viel größer ist, als die Masse des Elektrons und somit die Bewegung des Kerns vernachlässigt werden kann. Für die Verschiebung des Elektrons um einen Abstand  $\mathbf{x}$  gilt dann:

$$m^* \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + m^* \gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} + m^* \omega_0^2 \mathbf{x} = e \mathbf{E} \quad (3.19)$$

Hierbei beschreibt  $m^* \gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt}$  die Dämpfung im System. Es wird angenommen, dass die zeitliche Änderung des elektrischen Feldes mit  $\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$  beschrieben werden kann. Für  $\mathbf{x}$  wird der Ansatz  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 e^{-i\omega t}$  verwendet. Somit lautet die Lösung der Gleichung (3.19):

$$\mathbf{x} = \frac{e \mathbf{E} / m^*}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad (3.20)$$

Wie schon erwähnt, entsteht im Festkörper bei der Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit dem Material ein dielektrisches Verschiebungsfeld. Das Material ist also polarisiert und das Verschiebungsfeld  $\mathbf{D}(\omega)$  kann auch über die makroskopische Polarisierbarkeit ausgedrückt werden:

$$\mathbf{D}(\omega) = \tilde{\varepsilon}_r(\omega) \cdot \mathbf{E}(\omega) = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \quad (3.21)$$

wobei

$$\mathbf{P} = N \cdot \mathbf{p} \quad (3.22)$$

ist. Hierbei ist  $\mathbf{p}$  das Dipolmoment und  $N$  die Anzahl der Atome in der Einheitszelle.

Das Dipolmoment kann über

$$\mathbf{p} = -e \mathbf{x} \quad (3.23)$$

ausgedrückt werden. Durch Einsetzen von Gleichung (3.20) in Gleichung (3.22) erhält man

$$\mathbf{p} = \frac{e^2 \mathbf{E} / m^*}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad (3.24)$$

Aus Gleichung (3.21) erhält man dann:

$$\tilde{\varepsilon}_r = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m^*} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad (3.25)$$

Mit der Plasmafrequenz  $\omega_p^2 = \sqrt{\frac{4\pi Ne^2}{m^*}}$  wird Gleichung (3.25) ausgedrückt durch:

$$\tilde{\varepsilon}_r = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad (3.26)$$

Diese Funktion kann, wie aus Gleichung (3.5) ersichtlich ist, in einen realen und einen imaginären Term getrennt werden:

$$\varepsilon_1 = 1 + \omega_p^2 \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (3.27)$$

$$\varepsilon_2 = \omega_p^2 \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (3.28)$$

Die Abb. 3.2 zeigt die Reflektivität, den Realteil der optischen Leitfähigkeit  $\sigma_1$  und den Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante, die aus der Simulation des Lorentz-Modells im Fall einer Luft-Proben-Grenzfläche erhalten wurde. Bei der Simulation wurden Parameter verwendet, die typisch für Phononanregungen in dielektrischen Materialien sind:  $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi c} = 100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_p = \frac{\omega_p}{2\pi c} = 500 \text{ cm}^{-1}$  und  $\gamma_\nu = \frac{\gamma}{2\pi c} = 50 \text{ cm}^{-1}$ .

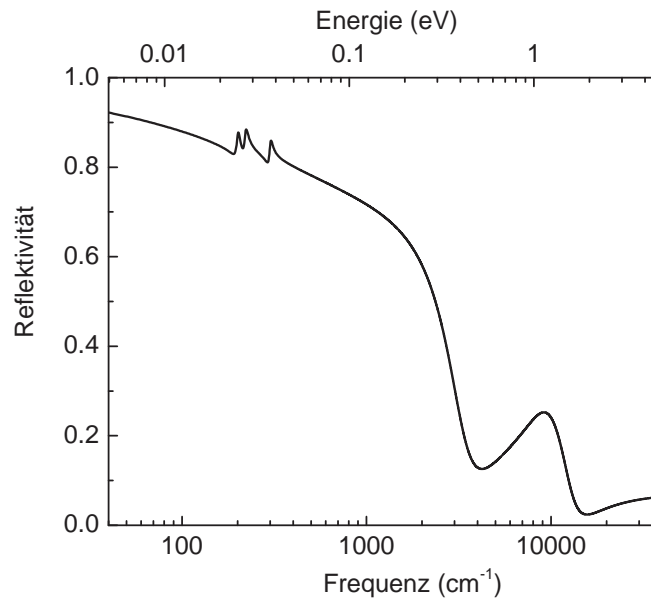
## Reale Metalle

In realen Metallen sind im Normalfall sowohl gebundene als auch freie Ladungsträger vorhanden. Zur Beschreibung dieser Situation wird eine Überlagerung der beiden Modelle verwendet.

$$\tilde{\varepsilon}_r = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{(\omega_{j0}^2 - \omega^2) - i\gamma_j\omega} \quad (3.29)$$

Hierbei beschreibt  $\varepsilon_\infty$  die Beiträge bei sehr hohen Frequenzen, welche die Beiträge der Rumpfelektronen zur dielektrischen Funktion beinhalten. Für den Drude-Beitrag, der die freien, beweglichen Ladungsträger beschreibt, wird die Resonanzfrequenz  $\omega_{j0} = 0$ , da hier keine Rückstellkraft anliegt.

Wenn die Leitfähigkeit im Material sehr hoch wird, nimmt die Plasmafrequenz zu und die Oszillationen der gebundenen Elektronen werden komplett durch die freien



**Abbildung 3.3:** Simulierte Reflektivität eines realen Metalls mit niedriger Leitfähigkeit basierend auf dem Drude-Lorentz-Modell.

Elektronen abgeschirmt. In Materialien mit niedriger Leitfähigkeit müssen die Lorentz-Oszillatoren zur Beschreibung der Beiträge der gebundenen Ladungsträger im Reflektivitätsspektrum mitberücksichtigt werden.

In Abb. 3.3 ist ein typisches Reflexionsspektrum eines realen Metalls mit niedriger Leitfähigkeit im Frequenzbereich von 0-12000  $\text{cm}^{-1}$  simuliert worden. Im niederfrequenten Bereich steigt die Reflektivität mit abnehmender Frequenz an, dies ist ein Drude-artiges Verhalten. Die *peak*-artigen Strukturen im Reflexionsspektrum zwischen 100  $\text{cm}^{-1}$  und 1000  $\text{cm}^{-1}$  rühren von Gitterschwingungen her. Im hochfrequenten Bereich werden breite Bänder, welche von elektronischen Anregungen stammen, beobachtet. Solch ein Reflexionsspektrum kann durch eine Überlagerung eines Drude-Terms mit Lorentz-Oszillatoren unter Verwendung von Gleichung (3.29) beschrieben werden.

Mit Hilfe der theoretischen Beschreibung des Drude-Lorentz-Modells können somit die gemessenen Reflektivitätsspektren gefittet werden. Dabei wird  $\tilde{\epsilon}_r$  ermittelt und die optische Leitfähigkeit kann berechnet werden. In Kap. 3.3.7 wird ausführlich auf die Auswertung der experimentellen Reflektivitätsdaten eingegangen.

### 3.1.2 Kramers-Kronig-Relationen

Da es sich bei den Materialgrößen wie  $R$ ,  $\sigma$  und  $\varepsilon$  im Allgemeinen um komplexe Größen handelt, ist zu ihrer Bestimmung die Änderung der Amplitude und Phase der Lichtwelle nötig. Bei der Reflexionsmessung wird nur die Intensität des Lichts gemessen und die Phaseninformation geht verloren. Um aus der Reflektivität der Probe die optische Leitfähigkeit berechnen zu können, muss die Phase ermittelt werden. Dazu werden die Kramers-Kronig-Relationen, die aus allgemeinen Kausalitäts-Überlegungen herrühren, verwendet [54, 55]. Dabei wird ausgenutzt, dass für eine komplexe Funktion  $f(\omega) = f_1 + if_2$ , welche die kausale Antwort des Systems beschreibt, gilt:

$$f_1(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (3.30)$$

$$f_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (3.31)$$

$P$  bezeichnet den Hauptwert des Cauchy-Integrals. Zusätzlich gelten folgende Bedingungen:

- $f(\omega)$  besitzt keine Singularität in der oberen Hälfte der komplexen Frequenz-Ebene
- $\lim_{|\omega| \rightarrow \infty} f(\omega) = 0$

Dieses Verfahren kann auf die komplexen optischen Konstanten angewendet werden. Für den Zusammenhang zwischen dem Reflexionsspektrum  $R(\omega)$  und der Phase  $\Phi(\omega)$  lautet die Kramers-Kronig-Relation:

$$\Phi(\omega_0) = -\frac{\omega_0}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.32)$$

Daraus lassen sich alle weiteren optischen Konstanten berechnen. Da jedoch nur ein endlicher Bereich von  $R(\omega')$  gemessen werden kann, muss der Bereich  $\omega \rightarrow 0$  und  $\omega \rightarrow \infty$  extrapoliert werden. Hierfür kann der gemessenen Bereich mit dem Drude-Lorentz-Modell gefittet werden. Zur Extrapolation wird der Bereich bei höheren und niedrigeren Frequenzen vom Fit extrahiert und mit dem gemessenen Spektrum zusammengefügt.

### 3.1.3 Summen-Regel

Bei der Auswertung und Interpretation gemessener Reflektivitätsspektren ist es oft hilfreich das spektrale Gewicht, welches als Fläche unter dem optischen Leitfähigkeitsspek-

trum definiert ist, zu betrachten. Aus der Summen-Regel geht hervor, dass es proportional zur Gesamtzahl der Ladungsträger ist, welche zur optischen Antwort des Systems beitragen. Es gilt [50, 52]:

$$\int_0^\infty \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{\pi N e^2}{2m^*} \quad (3.33)$$

Hierbei beschreibt  $N$  die Gesamtzahl der Ladungsträger im Material,  $e$  die elektronische Ladung und  $m^*$  ist die effektive Masse der Ladungsträger.

Sind die elektronischen Anregungen im Spektrum gut separiert und  $m^*$  bekannt, ist es möglich durch eine teilweise Integration, der nur den Bereich der Anregung berücksichtigt, die effektive Anzahl der Ladungsträger pro Einheitszelle  $N_{eff}$ , die bei der Anregung involviert sind, mit folgender Gleichung zu berechnen.

$$N_{eff}(\omega) = \frac{2m^*V}{\pi e^2} \int_{\omega_0}^{\omega_2} \sigma_c(\omega') d\omega' \quad (3.34)$$

Für  $V$  wird das Volumen der Einheitszelle verwendet.

Des Weiteren gibt es für jede Art von Anregung im Festkörper, bei der eine Ladung beteiligt ist, eine Relation zwischen dem spektralen Gewicht, der Ladung  $q_j$  und der Masse  $M$  der Ladung. Es gilt [50]:

$$\int_0^\infty \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \sum_j \frac{(q_j)^2}{M_j} \quad (3.35)$$

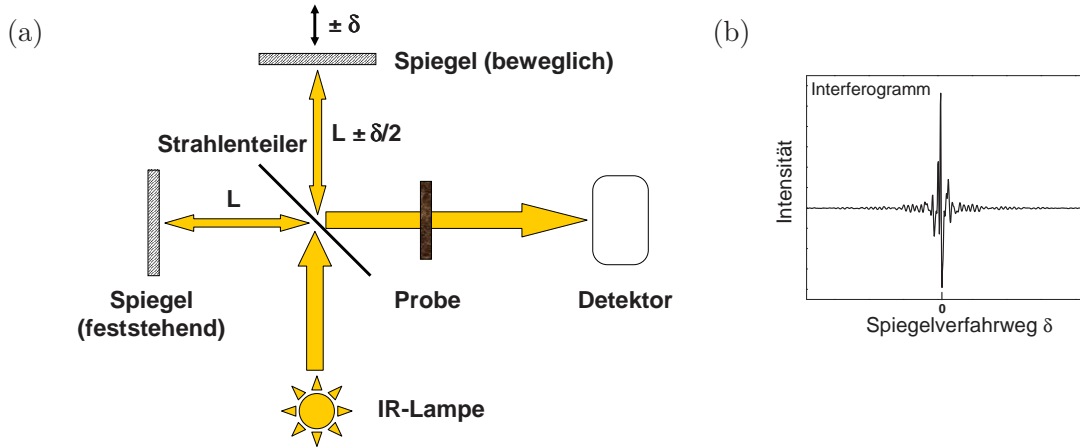
Für elektronische Anregungen ist  $q = -e$  und  $M = m$  (Elektronenmasse), bei Phononanregungen kann  $q$  von  $e$  verschieden sein und wegen der hohen Ionenmassen ist  $M$  viel größer als die Elektronenmasse.

## 3.2 Fouriertransformations-Spektroskopie

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Infrarot-Messungen (IR-Messungen) wurden mit einem Bruker IFS 66v/s Spektrometer durchgeführt, welches auf einem Michelson-Interferometer basiert. Im Folgenden wird erst das Prinzip der Fouriertransformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) vorgestellt und dann auf die Spezifikationen des verwendeten Spektrometers eingegangen.

### 3.2.1 Prinzip der Fouriertransformations-Spektroskopie

In Abb. 3.4(a) ist der prinzipielle Aufbau eines Michelson-Spektrometers skizziert.



**Abbildung 3.4:** (a) Vereinfachte Skizze eines Michelson-Spektrometers. (b) Beispiel eines Interferogramms

In diesem Aufbau wird ein einfallender paralleler, nicht monochromatischer Lichtstrahl an der aktiven Schicht eines Strahlenteilers in zwei Teile aufgespalten. Der eine Teil wird im  $90^\circ$ -Winkel zu einem feststehenden Spiegel im Abstand L reflektiert. Der zweite Teil wird transmittiert und trifft auf einen beweglichen Spiegel mit dem Abstand  $L \pm \delta/2$ . Beide Lichtstrahlen reflektieren von den Spiegeln zurück zum Strahlenteiler und interferieren dort. Entsprechend der Position des beweglichen Spiegels besitzen beide Teilstrahlen eine Laufzeit- bzw. Wegdifferenz (Retardation) von  $\delta$ . Die am Detektor gemessene Intensität in Abhängigkeit vom Gangunterschied  $I(\delta)$  wird Interferogramm genannt; ein Beispiel ist in Abb. 3.4(b) gezeigt. Mathematisch lässt sich das Interferogramm beschreiben durch:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cdot \cos(2\pi\nu\delta) d\nu \quad (3.36)$$



Mit Hilfe einer Fouriertransformation des detektierten Signals werden die Informationen über das gemessene Spektrum  $B(\nu)$  erhalten.

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cdot \cos(2\pi\nu\delta) d\delta \quad (3.37)$$

Die Auflösung des Spektrometers ist durch den Verschiebungsweg des beweglichen Spiegels bestimmt. Je größer die maximale Verschiebung  $\delta_{max}$  des Spiegels ist, desto höher wird die Auflösung  $\Delta\nu = 1/\delta_{max}$ .

Die wesentlichen Vorteile der FTIR-Spektroskopie gegenüber der dispersiven Spektroskopie sind der Intensitätsvorteil und der Multiplexvorteil. In der FTIR-Spektroskopie steht nahezu die gesamte Intensität während der gesamten Messzeit zur Verfügung. Damit wird das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wesentlich verbessert. Der Multiplexvorteil besteht darin, dass der spektrale Bereich gleichzeitig über die gesamte Messzeit detektiert wird. In der dispersiven Spektroskopie werden die spektralen Bereiche nacheinander gemessen. So steht bei  $n$  Bereichen, die in der Messzeit  $t$  gemessen werden, für jeden Bereich nur eine Zeit  $t' = t/n$  zur Verfügung. Dadurch wird die Messgenauigkeit um den Faktor  $1/\sqrt{2}$  kleiner. Eine Messung mit einem dispersiven Spektrometer mit vergleichbarer Messgenauigkeit und Signal-zu-Rausch-Verhältnis wie bei einer Messung mit einem FTIR-Spektrometer dauert daher viel länger. Ein Nachteil der FTIR-Spektroskopie liegt darin, dass erst eine Fouriertransformation durchgeführt werden muss, um das Spektrum als Funktion der Frequenz zu erhalten.

### 3.2.2 Beschreibung des verwendeten FTIR-Spektrometers

Frequenzbereich	Lichtquelle	Strahlteiler	Detektor
10-60 $\text{cm}^{-1}$	Quecksilber Lampe	50 $\mu\text{m}$ Mylar	Si-Bolometer 4,2 K
30-700 $\text{cm}^{-1}$	Quecksilber Lampe	25 $\mu\text{m}$ Mylar	Si-Bolometer 4,2 K; DTGS
500-8000 $\text{cm}^{-1}$	Globalar	6 $\mu\text{m}$ Mylar	
3000-12000 $\text{cm}^{-1}$	Wolfram-Glühlampe	KBr	MCT 77K; DTGS
9000-30000 $\text{cm}^{-1}$	Wolfram-Glühlampe	CaF <sub>2</sub>	INSb 77K
		CaF <sub>2</sub>	Si-Diode; GaP-Diode

**Tabelle 3.1:** Liste der Komponenten, die in den einzelnen Frequenzbereiche verwendet werden.

Das Bruker IFS 66v/s kann einen Spektralbereich von  $10 \text{ cm}^{-1}$  -  $30\,000 \text{ cm}^{-1}$  abdecken. Der spektral erfassbare Bereich ist durch den Strahlteiler, den Detektor und die Strahlenquelle limitiert. Aus diesem Grund müssen der fern-infrarote (FIR  $10\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ ), der mittel-infrarote (MIR  $550\text{-}8000 \text{ cm}^{-1}$ ), der nah-infrarote (NIR  $3000\text{-}12000 \text{ cm}^{-1}$ ) und der sichtbare (VIS  $10000\text{-}24000 \text{ cm}^{-1}$ ) Bereich separat gemessen werden. Für Messungen in den unterschiedlichen Frequenzbereichen werden manuell die Strahlenquellen, die Strahlteiler und die Detektoren ausgetauscht. In Tab. 3.1 sind die verwendeten Komponenten in den jeweiligen Frequenzbereichen aufgelistet. Das Bruker IFS 66v/s Spektrometer erreicht eine maximale Auflösung von  $0,25 \text{ cm}^{-1}$ . Da die Reflexionsspektren der untersuchten Verbindungen keine sehr schmalen Anregungslinien aufweisen, war in den Messungen eine Auflösung von  $\Delta\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$  im FIR-Bereich,  $\Delta\nu = 4 \text{ cm}^{-1}$  im MIR-Bereich und  $\Delta\nu = 8 \text{ cm}^{-1}$  -  $16 \text{ cm}^{-1}$  im NIR-VIS-Bereich ausreichend. Für polarisationsabhängige Messungen wird ein motorisierter Polarisator hinter dem Interferometer in den Strahlengang gestellt. Als Polarisatoren stehen zur Verfügung: Gitterpolarisatoren im FIR- und MIR-Bereich und ein Glan-Taylor-Prisma für den NIR-VIS-Bereich. Für den FIR-Bereich wurde ein Gitterpolarisator mit einer dünnen Polyethylenfolie als Substrat verwendet. Der Gitterpolarisator für den MIR-Bereich besitzt ein KRS-5-Substrat.

Da im Frequenzbereich unterhalb  $5000 \text{ cm}^{-1}$  starke  $\text{CO}_2$ - und Wasserdampf-Absorptionen auftreten, wird das Spektrometer abgepumpt und bei  $3 \text{ mbar}$  betrieben.

### Messgeometrie

Bedingt durch den Aufbau des FTIR-Spektrometers, ist das detektierte Signal  $I(\omega)$  eine Überlagerung der Eigenschaften der Probe mit den Eigenschaften der Strahlungsquelle, des Strahlteilers, der Spiegel und den anderen verwendeten optischen Komponenten, die sich im Strahlengang befinden. Um nur die spektralen Eigenschaften der Probe zu erhalten, müssen diese durch eine sogenannte Referenzmessung von den spektralen Eigenschaften des Messaufbaus separiert werden. Für die Transmissionsmessungen wird hierzu eine Leermessung ohne eingebaute Probe durchgeführt und bei der Reflexionsmessung wird die Probe durch ein Material mit nahezu 100% Reflektivität, z.B. einem Aluminium-Spiegel, ersetzt. Die Referenzmessungen liefern in Transmission  $I_{0_T}$  und in Reflexion  $I_{0_R}$ . Die Transmission  $T(\omega)$  bzw. Reflektivität  $R(\omega)$  der Probe kann durch Normierung berechnet werden.

$$T(\omega) = \frac{I(\omega)}{I_{0_T}(\omega)} \quad \text{und} \quad R(\omega) = \frac{I(\omega)}{I_{0_R}(\omega)} \quad (3.38)$$

### 3.3 Fouriertransformations-Spektroskopie unter Druck

In der druckabhängigen FTIR-Spektroskopie wird der Druck, der auf das zu untersuchende Material wirkt, mit Hilfe einer Diamantstempel-Druckzelle (DAC, engl.: diamant-anvil-cell) erzeugt. Aufgrund der Abmessungen der DAC und der verwendeten Probengröße wird ein stark fokussierter IR-Strahl benötigt. Der stark fokussierte Strahl wird mit Hilfe eines IR-Mikroskops, welches an das FTIR-Spektrometer gekoppelt ist, erzeugt. Zur Bestimmung des in der DAC erzeugten Drucks, wird die Rubinlumineszenz verwendet. In diesem Kapitel wird eine detaillierte Beschreibung, der verwendeten DACs, der Druckbestimmung, des Messaufbaus und der Auswertung der Messergebnisse gegeben.

#### 3.3.1 Optische Eigenschaften des Diamantstempels

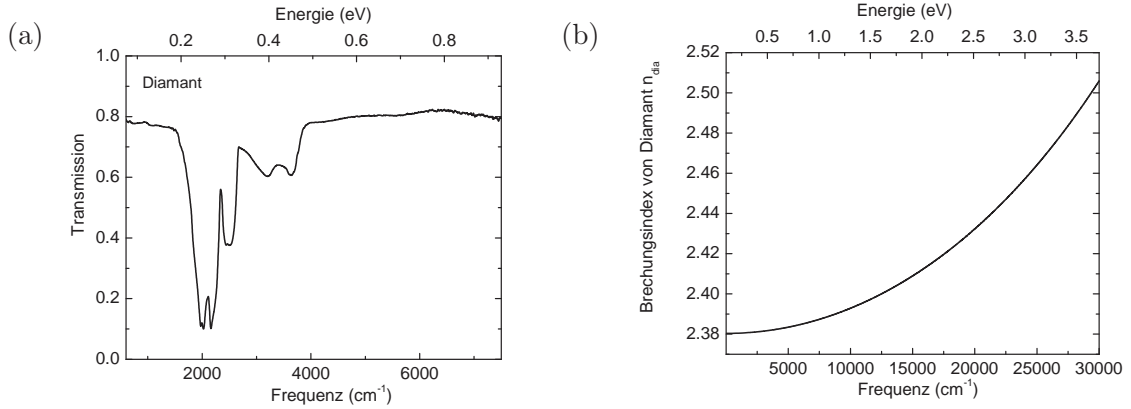
Für die druckabhängigen Messungen müssen die optischen Eigenschaften des verwendeten Diamantstempels in der DAC bekannt sein. Sie werden im Folgenden kurz vorgestellt.

##### Absorptionsverhalten

Diamanten werden aufgrund ihrer Qualität und der optischen Eigenschaften in verschiedene Typen unterteilt. Die erste Unterscheidung erfolgt nach den vorhandenen Fremdatomen. Typ I-Diamanten enthalten Stickstoff, Typ II-Diamanten nicht. Die zweite Unterteilung geht nach den elektronischen Eigenschaften vor: „a“ bezeichnet einen isolierenden Diamanten, bei „b“-Diamanten ist substitutionell Stickstoff (Typ Ib) oder Bor (Typ IIb) eingebaut und der Diamant besitzt ein halbleitendes Verhalten. In den in dieser Arbeit verwendeten DACs sind Diamanten des Typs IIa eingebaut. Diese eignen sich besonders gut für IR-Messungen, da sie über einen breiten Frequenzbereich FIR-VIS transparent sind. In Diamant wird kein permanentes Dipolmoment ausgebildet, daher werden keine IR-aktiven Gitterschwingungen erwartet. Allerdings treten im Transmissionsspektrum des Typ IIa-Diamanten im Bereich um  $2000\text{ cm}^{-1}$  starke Absorptionen auf. Diese werden durch Multiphonon-Anregungen verursacht. In Abb. 3.5(a) ist ein Transmissionsspektrum eines Typ IIa-Diamanten im MIR-Bereich dargestellt.

##### Brechungsindex $n$

Diamant besitzt bei  $800\text{ cm}^{-1}$  einen Brechungsindex von  $n = 2,38$ . Da der Brechungsindex von Diamant, wie in Abb. 3.5(b) gezeigt, nur eine schwache Dispersion besitzt, kann er bis  $12000\text{ cm}^{-1}$  als konstant angenommen werden [56]. Unter Druck ändert



**Abbildung 3.5:** (a) Transmissionsspektrum des in der DAC (Abb. 3.6(a)) eingebauten Typ IIa-Diamanten im MIR-Bereich bei Raumtemperatur. Die starken Absorptionen rühren von Multiphonon-Anregungen her. (b) Realer Brechungsindex des Diamants  $n_{dia}$  als Funktion der Frequenz (nach [56]).

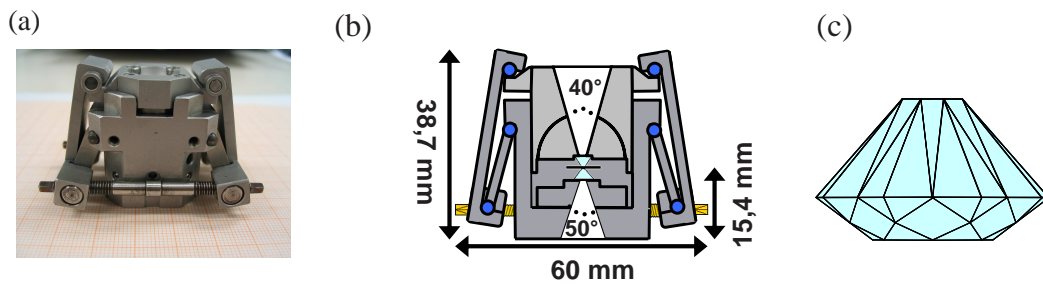
sich der Brechungsindex von Diamant nur um  $-0,00075/\text{GPa}$  [57, 58]. Er kann somit in dem im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Druckbereich bis ca. 20 GPa als konstant angenommen werden.

### Extinktionskoeffizient $\kappa$

Wie schon erwähnt, treten im Bereich um  $2000\text{ cm}^{-1}$  starke Absorptionen auf. In diesem Bereich ist der Extinktionskoeffizient  $\kappa$  ungleich null. Außerhalb dieses Bereichs wurde festgestellt, dass er nur sehr kleine Werte annimmt und daher vernachlässigbar ist [56]. Für die Auswertung bedeutet dies, dass der Bereich um  $2000\text{ cm}^{-1}$  mit den starken Absorptionen nicht verwendet werden kann.

### 3.3.2 Diamantstempel-Druckzelle

Zur Erzeugung von einem Druck bis zu 20 GPa wurde im Experiment eine von Syassen und Holzapfel entwickelte DAC verwendet [59]. In Abb. 3.6(a), (b) ist ein Foto sowie eine Querschnitts-Skizze der Zelle zu sehen. Es handelt sich hier um eine Kolben-Zylinder-Druckzelle, deren Gehäuse aus speziell gehärtetem Stahl besteht. Die Druckerzeugung erfolgt durch zwei Diamanten, von denen einer an der Bodenplatte des Zylinders und der andere am Kolben befestigt ist. Ihre Höhe beträgt 1,5 mm und der Diamantstempel-Durchmesser beträgt  $400\text{ }\mu\text{m}$ . Der Druck wird mit Hilfe eines Hebelarm-Mechanismus geändert. Der Öffnungswinkel der DAC beträgt  $40^\circ$  am Stempel und  $50^\circ$  am Zylinder.



**Abbildung 3.6:** (a) Foto der verwendeten Diamantstempel-Druckzelle. (b) Querschnitt der im Experiment verwendeten Diamantstempel-Druckzelle, welche von Syassen und Holzapfel entwickelt wurde [59]. (c) Skizze eines Diamanten mit 16 Facetten.

Wie erwähnt, handelt es sich bei den Diamantstempeln um Typ IIa-Diamanten. Für die Druckmessung ist es wichtig, dass die Stempelflächen der beiden Diamanten exakt übereinander sitzen. Nur dadurch kommt es zu einer homogenen Druckverteilung und es besteht die Möglichkeit sehr hohe Drücke zu erreichen, ohne Spannungen in den Diamanten zu erzeugen. Durch Spannungen könnte es zur Zerstörung der Diamanten kommen. Daher wurden Diamanten mit 16 Facetten verwendet (siehe Abb. 3.6(c)). Diese besitzen eine fast runde Stempelfläche und die zwei Diamantstempel können gut zueinander justiert werden.

Die Probenkammer bildet eine Metallscheibe (engl.: gasket) aus VA-Stahl mit einer anfänglichen Dicke von  $250\ \mu\text{m}$ . In das Gasket wird mit Hilfe der DAC eine Vertiefung mit einer Dicke zwischen  $70\text{--}80\ \mu\text{m}$  gedrückt, in dessen Mitte wiederum ein Loch mittels elektrolytischer Abtragung „gebohrt“ wird. Dieses Loch besitzt einen Durchmesser zwischen  $120\ \mu\text{m}$  und  $200\ \mu\text{m}$ .

Bei höheren Drücken fängt das Material an zu fließen und das Loch wird größer. Dies wird nicht nur durch das Gasketmaterial sondern auch durch die anfängliche Dicke der gedrückten Vertiefung bestimmt. Da der maximal erreichbare Druck durch das Fließen des Gasketmaterials mitbestimmt wird, muss ein Optimum zwischen Vertiefungsdicke im Gasket und der Lochgröße gefunden werden.

Für Messungen, bei denen eine größere Probe benötigt wird, kann eine andere DAC verwendet werden. Ihr Gehäuse besteht aus CuBe und sie ist mit Diamanten ausgestattet, die eine Stempelfläche mit einem Durchmesser von  $900\ \mu\text{m}$  besitzen. Der Maximaldruck dieser Zelle liegt allerdings bei 10 GPa. Die verschiedenen Teile der Zelle sind in den Fotos in Abb. 3.7 zu sehen. Hierbei handelt es sich auch um eine Kolben-Zylinder-Zelle. Sie besteht aus zwei äußeren Schalen an denen der Kolben und Zylinder befestigt



**Abbildung 3.7:** Photos der DAC mit der Drücke bis zu 10 GPa erreicht werden können.

sind. Die Druckerzeugung erfolgt durch das Zusammenschrauben der zwei äußeren Schalen, die dann den Kolben und den Zylinder zusammenschieben. Die Öffnungswinkel am Kolben und Zylinder betragen  $50^\circ$ . Als Gaskets wurden bei den Experimenten CuBe-Scheiben mit einer Dicke von 0,4 mm, die auf ca.  $110\ \mu\text{m}$  gedrückt wurden, verwendet. Die Lochgröße betrug  $400\ \mu\text{m}$ .

Um auf die Probe in der DAC einen quasi-hydrostatischen Druck auszuüben, muss ein Druckmedium verwendet werden. Die Reflexionsmessungen dieser Arbeit wurden im direkten Proben-Diamant Kontakt gemessen (siehe Kap. 3.3.5), wobei KCl als Druckmedium Verwendung fand. Es besitzt vor allem im hohen Druckbereich gute Scher-Eigenschaften [60].

### 3.3.3 Druckbestimmung mit Hilfe der Rubinlumineszenz

Die Position der Lumineszenzlinien des Rubins sind stark druckabhängig und können zur Druckbestimmung verwendet werden. Rubin besteht aus Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit  $\text{Cr}^{3+}$ -Verunreinigungen. Das freie  $\text{Cr}^{3+}$  besitzt drei Elektronen in der 3d-Schale. Im Rubin

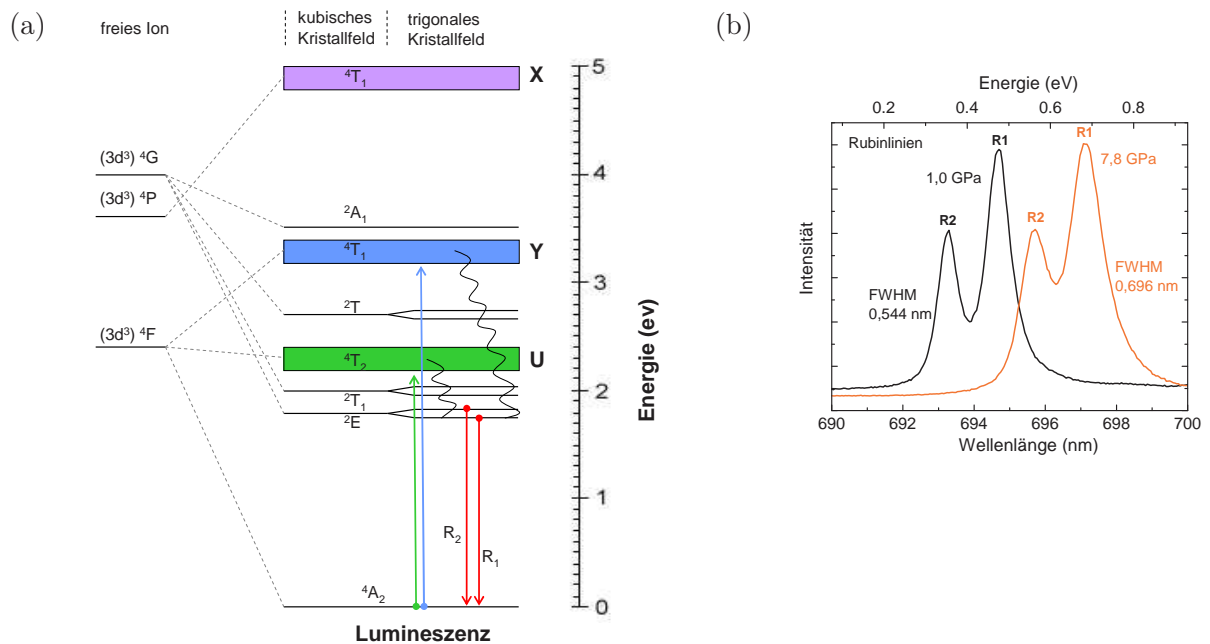
spalten sich aufgrund des starken Kristallfeldes die 3d-Niveaus des freien  $\text{Cr}^{3+}$  kubisch und trigonal auf. Bei Raumtemperatur befinden sich die meisten der 3d-Elektronen im Grundzustand  $A_2$  (siehe Abb. 3.8(a)). Die Elektronen können z.B. durch einen grünen Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm in das metastabile U-Band angeregt werden. Von dort relaxieren sie zu den tieferen Energieniveaus, z.B. dem  ${}^2E$ -Niveau, welches durch das trigonale Kristallfeld aufgespalten ist. Der Übergang vom  ${}^2E$ -Niveau zum Grundzustand  $A_2$  führt zu zwei schmalen Lumineszenzlinien, den  $R_1$ - und  $R_2$ - Linien. Die Kristallstruktur des Rubins wird unter hydrostatischem Druck gleichmäßig komprimiert. Die dadurch entstehende Verkürzung des Chrom-Sauerstoff-Abstandes, welcher zu einer Änderung der Kristallfeldaufspaltung führt, sorgt für eine Verringerung des energetischen Abstandes zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand  ${}^2E$ . Damit verschieben sich die  $R_1$ - und  $R_2$ -Linien mit steigendem Druck zu höheren Wellenlängen, werden also rot verschoben. Für Drücke unterhalb von 30 GPa kann der Druck über die Gleichung:

$$P[\text{GPa}] = \left(\frac{A}{B}\right) \left[ \left(1 + \frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^B - 1 \right] \quad (3.39)$$

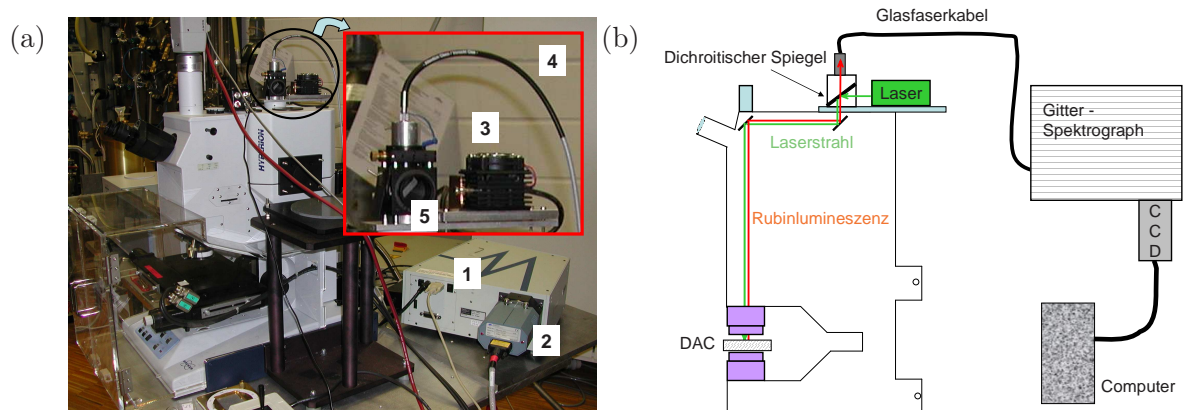
mit  $A = 1904$  und  $B = 7,665$  sowie  $\lambda =$  gemessene Wellenlänge und  $\lambda_0 =$  Wellenlänge bei Normaldruck berechnet werden [61]. Die Linienverschiebung ist aber auch noch temperaturabhängig. So wird für Temperaturen zwischen 120 K und 300 K ein linearer Zusammenhang mit 0,0068 nm/K beobachtet. Da in dieser Arbeit alle Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, wird an dieser Stelle nicht näher auf die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzlinien eingegangen.

Im Folgenden wird der experimentelle Messaufbau beschrieben, welcher in Abb. 3.9 zu sehen ist. Dieser ermöglicht eine insitu Druckbestimmung während der Messung. Das Laserlicht wird von einem diodengepumpten Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von 10 mW produziert. Mit der Hilfe eines dichroitischen Spiegels wird das Laserlicht über die zweite Kameraöffnung in das Mikroskop eingekoppelt. Das IR-Objektiv fokussiert dann das Laserlicht auf das Rubinkügelchen in der DAC. Der verwendete dichroitische Spiegel besitzt die Eigenschaft, dass Strahlung mit Wellenlängen zwischen ca. 500 nm und 580 nm reflektiert werden und Strahlung mit anderen Wellenlängen transmittiert wird. Daher wird die erzeugte Rubinlumineszenz am dichroitischen Spiegel transmittiert und über ein Glasfaser-Kabel in ein Gitterspektrometer eingekoppelt. Zur Detektion des Signals wird eine CCD-Kamera (engl.: charge-coupled device) verwendet.





**Abbildung 3.8:** (a) Darstellung der Kristallfeldaufspaltung in  $\text{Cr}^{3+}$  nach [62]. (b) Gemessene R1-R2-Rubinelinien bei 1,0 GPa und 7,8 GPa, die Halbwertsbreiten (FWHM) der R1-Linien sind auch angegeben. Mit steigendem Druck verbreitern sich die R1-Linien kaum.



**Abbildung 3.9:** (a) Foto des experimentellen Aufbaus zur Druckbestimmung mit Hilfe der Rubinlumineszenz. 1 = Gitterspektrometer; 2 = CCD-Kamera; 3 = Laser; 4 = Glasfaserkabel; 5 = dichroitischer Spiegel. (b) Schematische Skizze des experimentellen Aufbaus zur Druckbestimmung mit Hilfe der Rubinlumineszenz.



Die wichtigen Spezifikationen für die Energieauflösung des verwendeten Aufbaus sind:

- eine Brennweite des Spektrometers  $f = 1/4 \text{ m}$
- ein Gitter des Spektrometers mit 1800 Linien/mm
- ein Eintrittsspalt, der aus einem Glasfaserkabel besteht. Es setzt sich aus einem Bündel von Lichtleitern mit einem Durchmesser von  $50 \text{ }\mu\text{m}$ , die an einem Ende vertikal angeordnet sind, zusammen.
- den Austrittsspalt bildet die CCD-Kamera mit  $1024 \times 127$  Pixel, die eine Größe von  $26 \times 26 \text{ }\mu\text{m}^2$  besitzen.

Mit diesem Aufbau wird eine Druckauflösung von ca. 0,1 GPa erreicht. In Abb. 3.8(b) ist ein typisches Spektrum bei  $P_1 = 1,0 \text{ GPa}$  und  $P_2 = 7,8 \text{ GPa}$  gezeigt. Unter hydrostatischen Bedingungen verbreitern sich die Rubinlinien mit steigendem Druck kaum, so beträgt die Linienbreite für  $P_1 = 1,0 \text{ GPa}$  0,544 nm und für  $P_2 = 7,8 \text{ GPa}$  0,696 nm. Wird der Druck in der Zelle weniger hydrostatisch, verbreitern sich die  $R_1$ - und  $R_2$ -Linien deutlich.

### 3.3.4 Infrarot-Mikrospektroskopie

Die Probengröße in Hochdruck-Experimenten ist durch die geringe Ausdehnung der Probenkammer limitiert. In den für diese Arbeit verwendeten Messungen liegt die Probengröße zwischen  $80 \times 80 \text{ }\mu\text{m}^2$  und  $250 \times 250 \text{ }\mu\text{m}^2$ . Zur Messung solch kleiner Proben muss der IR-Strahl fokussiert werden. Hierzu dient ein kommerzielles Infrarotmikroskop des Typs IR-Scope II der Firma Bruker, dieses ist an das Spektrometer gekoppelt. Ein drehbarer Spiegel hinter dem Interferometer reflektiert den Lichtstrahl entweder in die Probenkammer im Spektrometer oder ins Mikroskop.

Der Aufbau und Strahlengang des IR-Mikroskops in Reflexion und Transmission ist in Abb. 3.10 verdeutlicht. Mehrere Spiegel werden verwendet, um den IR-Strahl zum Objektiv und weiter zum Detektor umzulenken. Bei den im IR-Experiment verwendeten Objektiven handelt es sich um Schwarzschildobjektive. Sie bestehen aus einem sphärisch konvexen Primärspiegel und einem sphärisch konkaven Sekundärspiegel. Schwarzschildobjektive werden vor allem deshalb eingesetzt, da sie reflektive Objektive sind und keine chromatischen Aberrationen im gesamten Frequenzbereich aufweisen. Die in diesem Aufbau verwendeten Schwarzschildobjektive haben eine numerische Apertur von 0,4, eine 15-fache Vergrößerung, einen Arbeitsabstand von 24 mm, und einen Öffnungswinkel von  $47,16^\circ$ . Um den Messbereich an der Probe einzugrenzen, werden Blenden zwischen

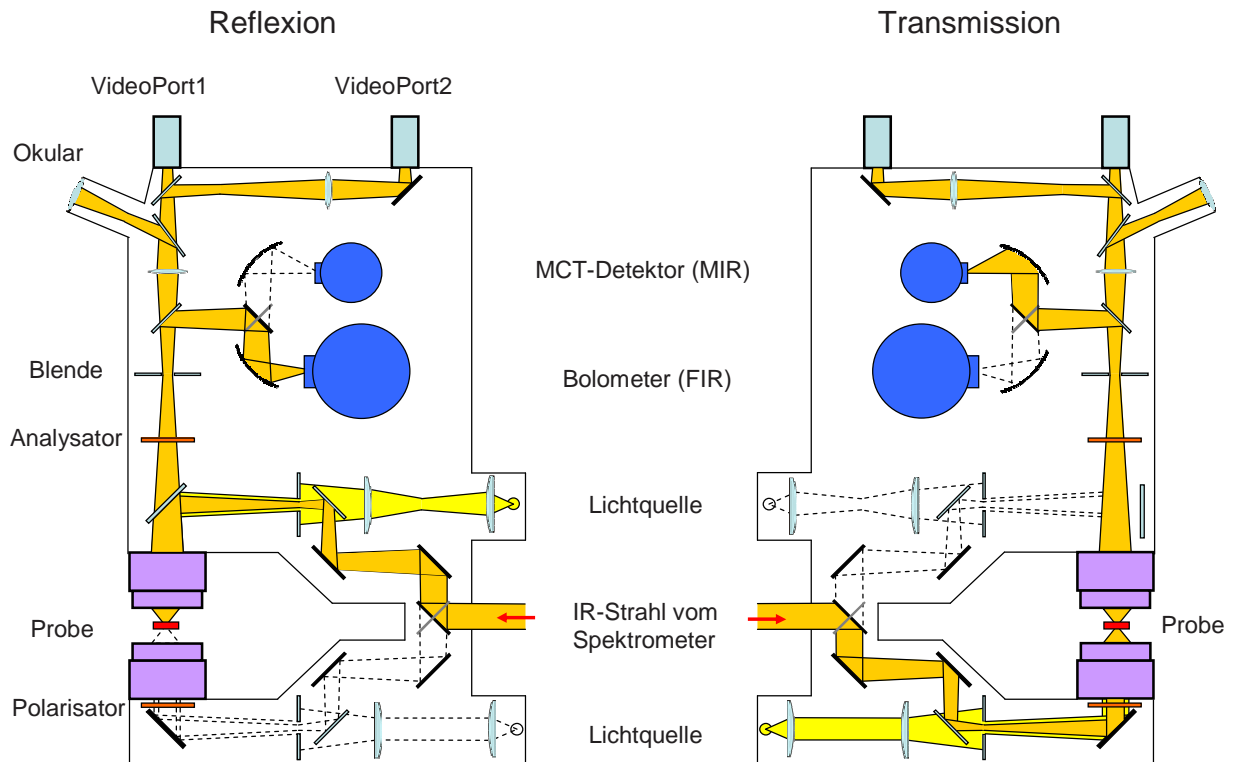


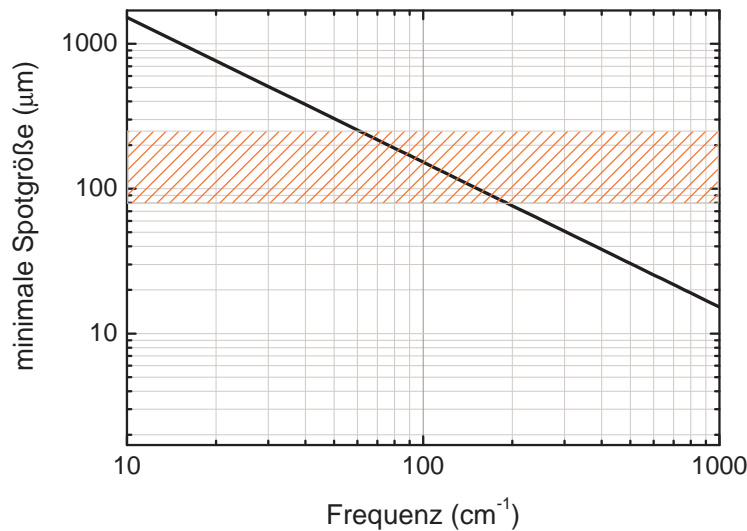
Abbildung 3.10: Skizze des Reflexions- und Transmissionsstrahlengangs im IR-Mikroskop

0,3 mm und 3,75 mm verwendet. Zur Beobachtung der Probe kann auf eine sichtbare Lichtquelle umgeschaltet werden. Es ist zu beachten, dass aufgrund der hohen Anzahl an Spiegeln mit Aluminiumbeschichtung im optischen Weg des Mikroskops und der im Vergleich zum Messstrahl kleineren Eintrittsöffnung der Schwarzschildobjektive das Messsignal gegenüber dem Spektrometer stark abnimmt. Um ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, muss die Messzeit erhöht werden. Die Mikroskopoptik beeinflusst nicht nur die Signalintensität, sondern auch den Messbereich, der auf  $100\text{ cm}^{-1}$  -  $24000\text{ cm}^{-1}$  eingeschränkt wird. Die Einschränkung des Messbereichs zum höheren Frequenzbereich liegt vor allem an den Aluminiumspiegeln. Oberhalb  $10000\text{ cm}^{-1}$  fällt die Reflektivität von Aluminium kontinuierlich ab, damit verringert sich die Intensität des Messstrahls und oberhalb  $24000\text{ cm}^{-1}$  wird nur noch ein geringes Signal in Transmission detektiert. Daher kann oberhalb dieses Bereiches nicht mehr gemessen werden. Unterhalb  $100\text{ cm}^{-1}$  wird das Messsignal aufgrund des experimentellen Aufbaus zu gering, um verlässliche Daten zu liefern. Werden sehr kleinen Proben verwendet, hängt die Ein-

schränkung des Messbereichs zu niedrigeren Frequenzen vor allem mit dem Abbe'schen Beugungslimit zusammen. In drei Dimensionen gilt für die minimalen Spotgröße  $r_0$  einer idealen punktförmigen Strahlungsquelle [63]:

$$r_0 = 1,22 \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.40)$$

$\theta$  entspricht hier dem halben Öffnungswinkel des Objektivs und  $\lambda$  ist die Wellenlänge in  $\mu\text{m}$ . Durch Einsetzen des halben Öffnungswinkels von  $23,58^\circ$  in Gleichung (3.40) erhält man bei einer Wellenlänge von  $100 \text{ cm}^{-1}$  eine minimale Spotgröße von  $152 \mu\text{m}$ . In Abb. 3.11 ist die minimale Spotgröße als Funktion der Wellenlänge nach dem Abbe'schen Beugungslimit aufgetragen. Die bei den Druckexperimenten verwendeten Probengrößen sind schraffiert eingezeichnet. Aus dieser Abbildung kann entnommen werden, dass bei Proben mit einem Durchmesser kleiner als  $100 \mu\text{m}$  bereits bei  $150 \text{ cm}^{-1}$  der Bereich des Beugungslimits erreicht wird. Es muss auch berücksichtigt werden, dass bei diesen Berechnungen von einer ideal punktförmigen Strahlungsquelle ausgegangen wurde und auch dunkle Stellen des Schwarzschildobjektivs und andere Abschattungseffekte vernachlässigt wurden. In der Realität müssen also größere Proben verwendet werden, um nicht ins Beugungslimit zu geraten.



**Abbildung 3.11:** Berechnete minimale Spotgröße nach dem Abbe'schen Beugungslimit als Funktion der Wellenlänge. Der schraffierte Bereich kennzeichnet die bei den Experimenten verwendeten Probengrößen.

### 3.3.5 Reflexionsmessung unter Druck

#### Laden der DAC für Reflexionsmessungen unter Druck

In diesem Abschnitt wird auf das Laden der DAC für die Reflexionsmessungen eingegangen. Dabei sind folgende Arbeitsschritte nötig:

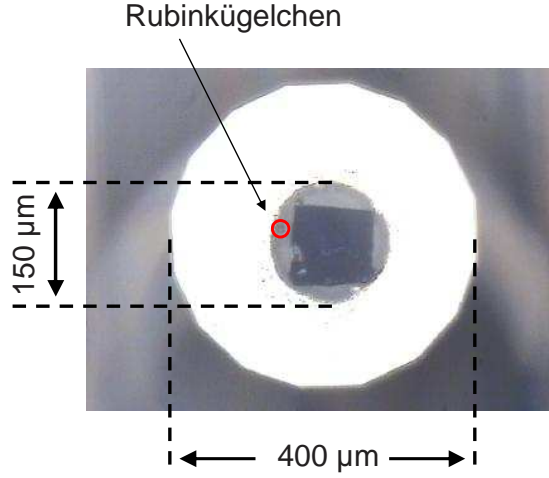
1. Einkleben des Gaskets, dessen Loch die Probenkammer bildet
2. Abschneiden des z.B.  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$  großen zu untersuchenden Abschnitts von der einige  $\text{mm}^2$  großen Probe, welche vorher für die Druckmessungen auf  $40 \mu\text{m}$  Dicke poliert wurde.
3. Die Probe wird mit einer Nadel in die Probenkammer der DAC platziert. Sie muss möglichst mittig in der Probenkammer liegen und gleichmäßig vom Druckmedium umgeben sein, damit ein quasi-hydrostatischer Druck gewährleistet wird. Da die Reflexionsspektren stark von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig sind, muss darauf geachtet werden, dass die Probe dabei nicht zerkratzt wird.
4. Für die insitu Druckbestimmung wird noch ein kleines Rubinkügelchen mit einem Durchmesser von ca.  $10 \mu\text{m}$  in der Probenkammer platziert.
5. Die Probenkammer wird mit einem fein gemörserten Druckmedium, z.B. KCl, gefüllt, das sorgt für einen quasi-hydrostatischen Druck an der Probe und am Rubinkügelchen.

Ein Foto der Probenkammer, das während der Messung mit der an das IR-Mikroskop angekoppelten Kamera aufgenommen wurde, ist in Abb. 3.12 zu sehen. Das Rubinkügelchen ist mit einem roten Kreis gekennzeichnet.

#### Messgeometrie

In Abb. 3.13 ist eine Skizze der Messgeometrie dargestellt. Die Reflexionsmessung erfolgte in direktem Proben-Diamant-Kontakt. Gemessen wird die reflektierte Intensität  $I_{\text{Probe}}$  an der Proben-Diamant-Grenzfläche. Um die spektralen Eigenschaften der Probe zu erhalten, dient die an der Unterseite des Diamanten reflektierte Intensität  $I_{\text{Diamant}}$  (Diamant-Luft-Grenzfläche) als Referenz. Damit ergibt sich die Reflektivität der Probe  $R_{s-d}$  bezüglich des Diamanten:

$$R_{s-d} = \frac{I_{\text{Probe}}}{I_{\text{Diamant}}} \cdot r_{\text{Diamant}} \quad (3.41)$$



**Abbildung 3.12:** Foto der Probenkammer, welches während der Druckmessung aufgenommen wurde. Das Rubinkügelchen ist durch einen roten Kreis gekennzeichnet.

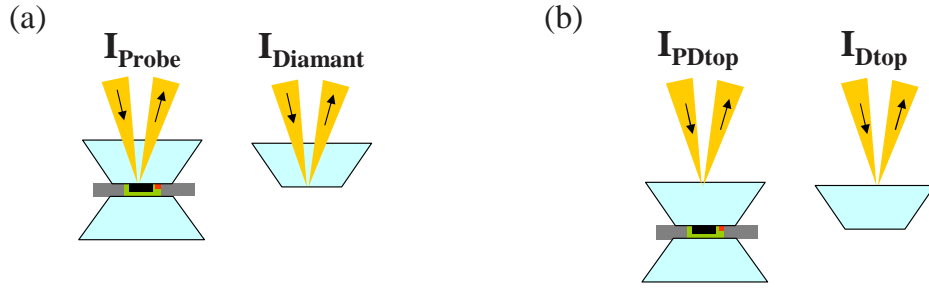
Wobei  $r_{Diamant} = 0,1667$  die Reflektivität vom Diamanten bei senkrechtem Einfall ist. In den hier durchgeführten Druckmessungen liegt der Einfallswinkel an der Probe zwischen  $4,1^\circ$  und  $9,5^\circ$ . Die gemittelte Abweichung vom senkrechten Einfall ist klein genug, dass für die Analyse ein senkrechter Einfall angenommen werden kann.

Die Messung der Referenz erfolgt am Ende des Experiments. Um Schwankungen der Strahlungsquelle oder des Detektors während des Druckexperiments zu berücksichtigen, wird noch zusätzlich die an der Diamantoberseite reflektierte Intensität  $I_{PDtop}$  bei der Probenmessung und bei der Referenzmessung  $I_{Dtop}$  gemessen. Damit erhält man:

$$R_{s-d} = \frac{\frac{I_{Probe}}{I_{PDtop}}}{\frac{I_{Diamant}}{I_{Dtop}}} \cdot r_{Diamant} \quad (3.42)$$

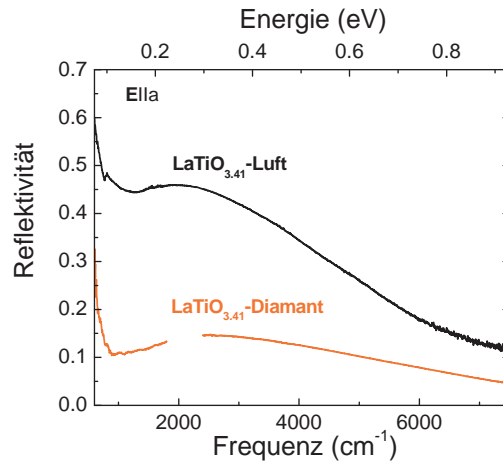
In Abb. 3.14 wird für die Polarisation der einfallenden elektromagnetischen Strahlung entlang der kristallographischen a-Achse ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ ) das Reflektivitätsspektrum  $R_{sd}$  von  $\text{LaTiO}_{3,41}$ , welches in der DAC aufgenommen wurde, mit dem Reflektivitätsspektrum  $R$  der freistehenden Probe im MIR-Bereich verglichen. Daraus ist ersichtlich, dass die Reflektivität der Probe in der DAC niedriger ist, als bei der Probe die an der Luft gemessen wurde. Dieser Effekt lässt sich mit der allgemeinen Fresnel-Gleichung (Gleichung (3.7)) bei senkrechtem Einfall erklären. Für den Fall der freistehenden Probe wird  $n_1 = 1$  und für den Fall in der DAC gilt  $n_1 = 2,38$ . Daher wird die Gleichung (3.7) zu

$$R = \left| \frac{1 - \tilde{n}_2}{1 + \tilde{n}_2} \right|^2 \quad \text{und} \quad R_{sd} = \left| \frac{2,38 - \tilde{n}_2}{2,38 + \tilde{n}_2} \right|^2 \quad (3.43)$$



**Abbildung 3.13:** Skizze der Messgeometrie für Reflexionsmessungen: (a) Es wird die reflektierte Intensität an der Proben-Diamant-Grenzfläche  $I_{\text{Probe}}$  gemessen. Als Referenz dient die reflektierte Intensität an der Unterseite des Diamanten  $I_{\text{Diamant}}$  (Diamant-Luft-Grenzfläche). (b) Um Schwankungen der Strahlungsquelle oder des Detektors während des Druckexperiments zu berücksichtigen, wird noch zusätzlich die an der Diamantoberseite reflektierte Intensität  $I_{\text{PDtop}}$  bei der Probenmessung und bei der Referenzmessung  $I_{\text{Dtop}}$  gemessen.

Für Übergangsmetalloxide liegt der Brechungsindex typischerweise bei ca. 2,5 [19] und die Reflektivität in der DAC wird aufgrund des kleineren Unterschiedes im Brechungsindex an der Proben-Diamant-Grenzfläche erniedrigt.



**Abbildung 3.14:** Reflexionsspektrum von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  entlang der leitenden Richtung im MIR-Bereich bei Raumtemperatur. Das Spektrum  $\text{LaTiO}_{3,41}$ -Luft wurde an Luft gemessen und das Spektrum  $\text{LaTiO}_{3,41}$ -Diamant in der DAC. Der große Unterschied der Reflektivität stammt von dem geringen Unterschied im Brechungsindex bei der Proben-Diamant-Grenzfläche (siehe Gleichung (3.43)).

### 3.3.6 Reflexionsmessungen unter Druck mit Synchrotronstrahlung

Einige der IR-Messungen, vor allem im FIR-Bereich, wurden an der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) durchgeführt. Hier wird die Laborstrahlungsquelle (z.B. Globar) durch die Synchrotronstrahlungsquelle ersetzt. Im Folgenden wird das Prinzip eines Synchrotrons vorgestellt und es wird auf die beim ANKA vorliegenden technischen Details sowie die Besonderheiten bei IR-Messungen mit Synchrotronstrahlung eingegangen.

In einer Synchrotron-Anlage entsteht die elektromagnetische Welle durch Abstrahlung zirkular beschleunigter Teilchen (z.B. Elektronen). Die Anlage besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten:

- einer Elektronenquellen mit einem Linearbeschleuniger
- einem Synchrotron, dass aus einem ringförmigen Beschleuniger besteht, der die Elektronen auf relativistische Geschwindigkeiten beschleunigt ( $v \approx 0,99 \cdot c$ ,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit).
- einem Speicherring, in dem die Elektronen als eingeführter Strahl zirkulieren. Hier werden die Elektronen nur so stark beschleunigt, dass der Energieverlust, der durch die Abstrahlung entsteht, ausgeglichen wird. Damit bleibt die Energie des Teilchenstrahls und das abgestrahlte Energiespektrum zeitlich konstant.

Beim ANKA produziert eine Dioden-Kanone Elektronen bei 70 keV, diese werden mit dem Linearbeschleuniger auf 53 MeV beschleunigt. Danach werden sie ins Synchrotron geleitet. Hier wird der Elektronenstrahl mit einem Beschleuniger auf Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit beschleunigt. Die Beschleunigung der Elektronen im Synchrotron erfolgt mit einem einzigen Hochfrequenzbeschleuniger, welcher bei 500 MHz arbeitet und eine Leistung von 200 W besitzt. Mit Hilfe von Fokussierungsmagneten (Quadropole) wird der Elektronenstrahl fokussiert. Dieser wird in den Speicherring injiziert, hier wird ein Strom von 200 mA bei 500 MeV akkumuliert und die Elektronen werden auf eine Energie von 2,5 GeV beschleunigt. Da der Elektronenstrahl nach mehreren 1000 Umläufen divergiert, sind auch im Speicherring Fokussierungsmagnete vorhanden. Vor den Strahlrohren, die zu den Messstationen führen, stehen Ablenkmagnete. Diese lenken die Elektronen von ihrem geraden Weg um einige Grad ab und durch diese Richtungsänderung emittieren sie Synchrotronstrahlung. Diese wird über optische

Komponenten zu den einzelnen Messstationen geleitet. Das Spektrum der Synchrotronstrahlung ist kontinuierlich und erstreckt sich vom infraroten bis in den Bereich der harten Röntgenstrahlung (meV bis einige keV).

Für die Messung am IR-Strahlrohr wurde ebenfalls ein Bruker IFS 66v/s Spektrometer verwendet, an welches ein Infrarotmikroskop (IR-Scope II der Firma Bruker) gekoppelt ist. Um den Speicherring vom Spektrometer abzukoppeln und so den Ring vor einer Belüftung durch das Fehlverhalten des Benutzers zu schützen, ist vor dem Spektrometer ein 1 mm dickes Diamantfenster angebracht. Somit wird das IR-Spektrum am ANKA durch die für Diamanten charakteristischen Multiphonon-Absorptionen (siehe Abb. 3.5(a) in Kap. 3.3.1), modifiziert. Zur besseren Einkopplung des Messtrahls in das IR-Mikroskop ist eine Zwischenkammer mit einer weiteren Spiegeloptik angebaut. So kann der Strahl mit verstellbaren Spiegeln besser in das IR-Mikroskop gelenkt und fokussiert werden.

Der Vorteil der Synchrotronstrahlung für die IR-Spektroskopie liegt in der hohen Brillanz und der hohen Intensität der Strahlung. Mit der Synchrotronstrahlung des ANKA konnte eine 5-6 mal höhere Intensität im FIR- und MIR-Bereich im Vergleich zu den Standardquellen erreicht werden. Dadurch können Messungen, vor allem im FIR-Bereich, an Proben mit geringer Reflexion, z.B. die isolierende Richtung bei quasi-eindimensionalen Systemen, durchgeführt werden. Durch die hohe Brillanz der Strahlung wird der Messfleck auf der Probe kleiner als bei Standardquellen und es kann theoretisch zu tieferen Frequenzen gemessen werden (siehe Kap. 3.3.4).

Ein Nachteil der Synchrotronstrahlung für IR-Messungen ist die zeitliche Ringstromabnahme. Diese führt zu einer kontinuierlichen Abnahme der Intensität der Strahlung. Diese muss bei längeren Messungen mitberücksichtigt werden. Dafür wird jedes Spektrum auf den Ringstrom normiert.

Ein weiteres Problem gerade für polarisationsabhängige Messungen, ist die starke Polarisation des Synchrotronstrahls. Diese entsteht, da aufgrund der relativistischen Bewegung der Elektronen das elektrische Feld der Standardquellen mit seiner charakteristischen Dipolverteilung im Ruhesystem durch die Lorentztransformation kontrahiert wird. So kommt es zu einer in der Bahnebene linearen polarisierten elektromagnetischen Welle. Daher ist die Intensität des Strahls in der Polarisationsrichtung senkrecht zur Polarisation des Strahls viel geringer als in der parallelen Richtung. Dies muss bei polarisationsabhängigen Messungen berücksichtigt werden.



### 3.3.7 Vorgehensweise bei der Auswertung der Reflektivitätsspektren

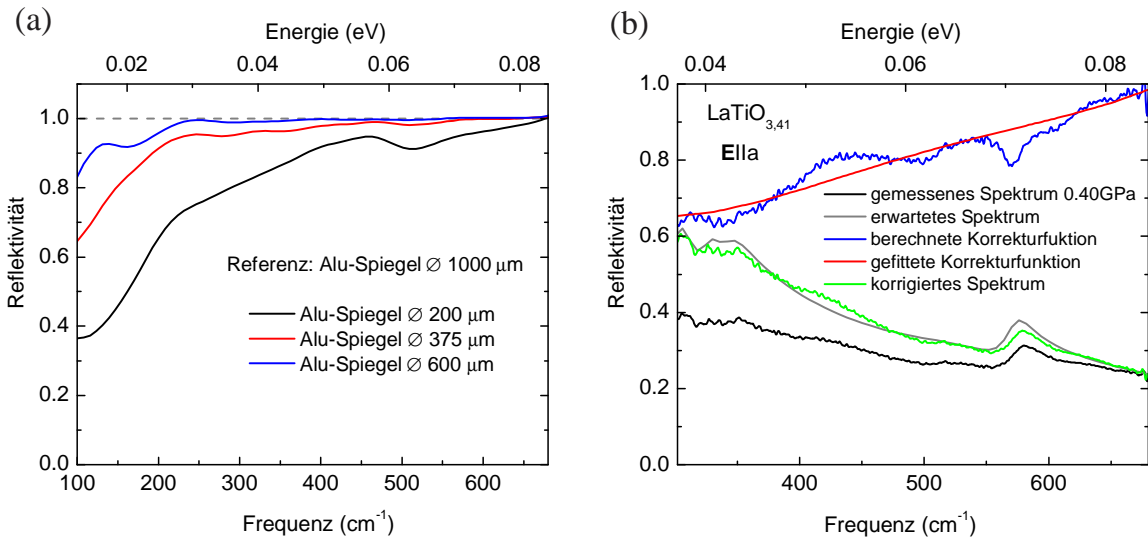
In diesem Kapitel werden die Arbeitsschritte vorgestellt, die zur Interpretation der gemessenen Daten nötig sind. Erst wird auf die Korrekturfunktion eingegangen, die aufgrund der Effekte bedingt durch den komplizierten Messaufbau benötigt wird. Danach wird der Fit der Reflektivitätsspektren mit dem Drude-Lorentz-Modell zur Berechnung der optischen Leitfähigkeit erläutert. Am Ende des Kapitels wird auf die Besonderheiten eingegangen, die bei der Berechnung der optischen Leitfähigkeit aus den Reflektivitätsspektren der Diamant-Proben-Grenzfläche mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relationen beachtet werden müssen.

#### Korrekturfunktion

Bei der Erzeugung von Druck gilt  $P = \frac{F}{A}$ , wobei F die Kraft ist die auf eine Fläche A wirkt. Je kleiner also die Fläche ist, desto größer werden die erreichbaren Drücke bei gleichem Kraftaufwand. Daher werden für hohe Drücke kleine Diamantflächen benötigt. Die Probenkammer und somit auch die verwendeten Proben werden klein ( $80\text{--}250\text{ }\mu\text{m}^2$ ). Deshalb können bei der IR-Spektroskopie größenbedingte Probleme auftreten, da bei kleinen Frequenzen (FIR-Bereich) und damit bei großen Wellenlängen das Beugungslimit erreicht wird.

Bei der Berechnung des Beugungslimits in Kap. 3.3.4 wurde gesehen, dass der Bereich, in dem Beugungseffekte auftreten sollten, für z.B.  $400\text{ cm}^{-1}$ , erst bei einer Probengröße von  $50\text{ }\mu\text{m}$  erreicht wird. In den Messungen im FIR-Bereich wurden aber schon bei Proben der Größe  $250 \times 250\text{ }\mu\text{m}^2$  eine Abnahme der Reflektivität im FIR-Bereich beobachtet. Um ein besseres Verständnis über die Messung im FIR-Bereich zu gewinnen, wurden systematische Messungen an kleinen Aluminium-Spiegeln mit den Durchmessern:  $200\text{ }\mu\text{m}$ ,  $375\text{ }\mu\text{m}$  und  $600\text{ }\mu\text{m}$  durchgeführt. Als Referenz diente dabei ein Aluminium-Spiegel mit einem Durchmesser von  $1000\text{ }\mu\text{m}$ . Es wurde eine  $1,8\text{ mm}$  Blende verwendet, bei der Verwendung eines 15-fach Objektivs beträgt die Spotgröße auf der Probe rechnerisch  $120\text{ }\mu\text{m}$ . In Abb. 3.15(a) sind die gemessenen Reflektivitätsspektren zu sehen. Daraus geht hervor, dass der Aluminium-Spiegel mit  $600\text{ }\mu\text{m}$  Durchmesser unterhalb  $200\text{ cm}^{-1}$  keine Reflexion von 100 % aufweist. Wird der Durchmesser verkleinert, nimmt die Abweichung immer mehr zu und sie wird bei einem Durchmesser von  $200\text{ }\mu\text{m}$  schon unterhalb  $650\text{ cm}^{-1}$  deutlich sichtbar. Dies lässt vermuten, dass die Spotgröße größer als die berechneten  $120\text{ }\mu\text{m}$  ist. Eine Änderung der Blendengröße zeigte keinen großen Effekt auf

das Reflexionsspektrum. Außerdem ist zu beachten, dass bei den IR-Messungen ein diffiziler Aufbau verwendet wird, bei dem das IR-Licht mehrere Spiegel, ein Schwarzschild Objektiv und den Diamanten passieren muss bevor es fokussiert auf die Probe-Diamant-Grenzfläche trifft und dort reflektiert wird. Dabei können Änderungen des Spektrums auftreten, welche durch den Messaufbau und die Beugungseffekte verursacht werden. Aufgrund dessen besteht das gemessenen Spektrum aus einer Überlagerung aus dem tatsächlichen Reflexionsspektrum der Probe und den Effekten, die Geräte bedingt auftreten, und muss korrigiert werden.



**Abbildung 3.15:** (a) Reflektivitätsspektren für die Aluminium-Spiegeln mit einem Durchmesser von  $200\ \mu\text{m}$ ,  $375\ \mu\text{m}$  und  $600\ \mu\text{m}$ . Als Referenz wurde ein Aluminium-Spiegel mit einem Durchmesser von  $1000\ \mu\text{m}$  verwendet. (b) Beispiel zur Berechnung der Korrekturfunktion anhand des Reflektivitätsspektrums von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  für die Polarisation der einfallenden elektromagnetischen Strahlung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse ( $E||a$ ).

Für die Korrektur der Daten wird angenommen, dass die benötigte Korrekturfunktion druckunabhängig ist und sich das Reflexionsspektrum bei niedrigen Drücken,  $R_m$ , nicht wesentlich vom Reflexionsspektrum bei Umgebungsdruck unterscheidet. Um die Korrekturfunktion zu erhalten wurde folgendermaßen vorgegangen:

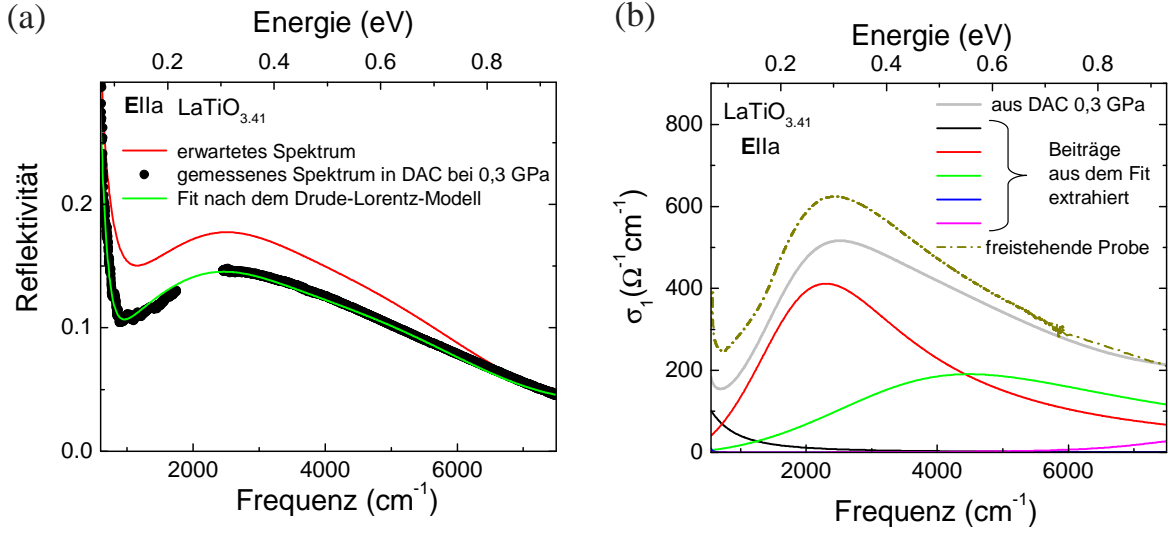
Als erstes muss das zu erwartende Reflexionsspektrum der Proben-Diamantgrenzfläche,  $R_{erw}$ , berechnet werden. Dazu wurde eine einige mm große Probe an Luft bei Umgebungsdruck in einem breiten spektralen Bereich FIR-VIS gemessen und ein Drude-Lorentz-Fit durchgeführt. So erhält man die Parameter für die Simulation des erwarteten

Reflexionsspektrums,  $R_{erw}$ , in der DAC. Durch den Vergleich des gemessenen Spektrums  $R_m$  mit dem erwarteten Spektrum  $R_{erw}$  wird die Korrekturfunktion  $K = \frac{R_m}{R_{erw}}$  erhalten. Um keine Artefakte durch die Korrekturfunktion zu bekommen wurde diese Funktion mit einer polynomischen Funktion angepasst  $K_{gef}$ . Diese angepasste Funktion wurde zur Korrektur der Daten verwendet. Es ist zu beachten, dass sich durch die Korrektur die Intensität und Breite der Phononen nicht wesentlich ändert. In Abb. 3.15(b) ist der Korrekturprozess am Beispiel der FIR-Messung von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  für die Polarisierung der einfallenden elektromagnetischen Strahlung entlang der kristallographischen a-Achse ( $\mathbf{E}||a$ ) gezeigt. Bei der Anwendung der Korrekturfunktion wurde darauf geachtet, dass sich die korrigierten Spektren wie auch die Analyse im Wesentlichen nicht ändern.

### Drude-Lorentz-Fit

Zur Auswertung der druckabhängigen Reflektivitätsdaten, wie die Berechnung der optischen Leitfähigkeit oder das Ermitteln der Phononfrequenzen, wurde ein Drude-Lorentz-Fit nach Gleichung (3.29) durchgeführt (siehe Kap. 3.1.1). Für den Fit der druckabhängigen Spektren wird ein Fitprogramm verwendet, dass die Fresnelformel für die Proben-Diamant-Situation (siehe Gleichung (3.43)) berücksichtigt. Die Parameter des Drude-Lorentz-Fits für das Reflektivitätsspektrum bei Umgebungsdruck wurden als Startparameter für den Fit der druckabhängigen Spektren verwendet.

In Abb. 3.16(a) ist das Reflektivitätsspektrum von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  im MIR-Bereich für  $\mathbf{E}||a$  bei 0,3 GPa und Raumtemperatur zusammen mit dem Drude-Lorentz-Fit dargestellt. Das zu erwartende Reflektivitätsspektrum ist zum Vergleich ebenfalls eingezeichnet. Bei Reflexionsmessungen in der DAC muss immer berücksichtigt werden, dass mit kleinen Proben gearbeitet wird; außerdem beeinflusst die Oberflächenbeschaffenheit der Probe extrem das Reflektivitätsspektrum. Für die Messung in der DAC muss die polierte Probe geschnitten und in die Zelle gesetzt werden. Unter Berücksichtigung der Schwierigkeiten bei der Messung der Reflektivitätsspektren unter Druck ist eine leicht erniedrigte Messkurve nicht verwunderlich. In Abb. 3.16(b) ist die aus dem Drude-Lorentz-Fit berechnete optische Leitfähigkeit mit den einzelnen Beiträgen dargestellt. Zum Vergleich wurde noch die optische Leitfähigkeit der freistehenden Probe, die über eine Kramers-Kronig-Transformation berechnet wurde, eingezeichnet.



**Abbildung 3.16:** (a) Beispiel eines Drude-Lorentz-Fits von den in der DAC gemessenen Daten anhand des Reflektivitätsspektrums von  $\text{LaTiO}_{3.41}$  in  $E||a$  Richtung. Es ist das zu erwartende Reflektivitätsspektrum, das gemessene Reflektivitätsspektrum und der Fit dargestellt. (b) Es ist die berechnete optische Leitfähigkeit aus dem Fit sowie die einzelnen Beiträge und die optische Leitfähigkeit der freistehenden Probe, die über eine Kramers-Kronig-Transformation berechnet wurde, gezeigt.

### Kramers-Kronig-Relationen im Fall einer Proben-Diamant-Grenzfläche

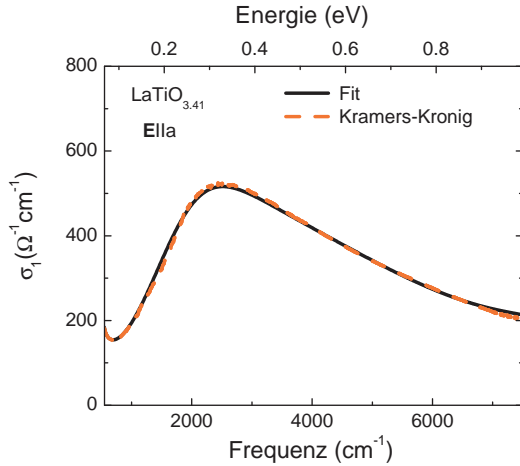
Wie in Kap. 3.1.2 beschrieben, kann mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relationen die optische Leitfähigkeit direkt aus den gemessenen Reflexionsmessungen berechnet werden. Dieses Verfahren kann auch bei Reflexionsmessungen in der DAC genutzt werden. Allerdings muss beachtet werden, dass im Fall eines Diamantfensters der Betrag der Reflexion bezüglich des Diamanten  $R_{sd}$  gemessen wird, hierfür gilt Gleichung (3.43). Bei den Kramers-Kronig-Relationen darf aber in der oberen Hälfte der komplexen Frequenzebene kein Pol auftreten [54, 55]. Es muss also  $\tilde{n}_1 \neq \tilde{n}_2$  gelten. Dies ist aber bei Druckmessungen nicht mehr gewährleistet. In Kapitel 3.3.1 wurde festgestellt, dass der Brechungsindex von Diamant im gemessenen Frequenzbereich, ausgenommen des Bereichs um  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , einen Wert von  $n = 2.38$  annimmt und bis 20 GPa als konstant angenommen werden kann. Der Brechungsindex der Probe ist aber frequenzabhängig und kann sich mit dem Druck ändern; so besteht die Möglichkeit, dass  $\tilde{n}_1 = \tilde{n}_2$  wird. Deshalb müssen die Kramers-Kronig-Relationen modifiziert werden [64]. Wenn angenommen werden kann, dass der Brechungsindex von Diamant reell ist, kann der Pol nur auf der imaginären Achse liegen und die Kramers-Kronig-Relation muss für die Berechnung der Phase um einen Term erweitert werden.

Es gilt [64]:

$$\Phi(\omega_0) = -\frac{\omega_0}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\ln R(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega + \left[ \pi - 2 \arctan \frac{\omega_\beta}{\omega_0} \right] \quad (3.44)$$

wobei  $\omega_\beta$  die Position des Poles auf der imaginären Achse angibt. Für den Fall einer Proben-Luft-Grenzfläche geht  $\omega_\beta$  gegen unendlich und der Zusatzterm verschwindet. Die Position des Poles ( $\omega_\beta$ ) wird durch den Vergleich zwischen der optischen Leitfähigkeit aus dem Drude-Lorentz-Fit und der optischen Leitfähigkeit aus der Kramers-Kronig-Transformation ermittelt. Da im Bereich um  $2000 \text{ cm}^{-1}$  der Diamant starke Absorptionen aufweist, kann das gemessene Reflexionsspektrum in diesem Bereich nicht verwendet werden. Für die Berechnung der optischen Leitfähigkeit mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relationen muss dieser Bereich durch den Drude-Lorentz-Fit ersetzt werden.

Die Kramers-Kronig-Relationen werden benötigt, wenn die gemessenen Reflektivitätsspektren nicht ausreichend gut mit dem Drude-Lorentz-Modell beschrieben werden können. Dazu wird ein passabler Fit der Daten für die Bestimmung der Extrapolationen zu hohen und niedrigen Frequenzen und der Bestimmung von  $\omega_\beta$  durchgeführt. Die optische Leitfähigkeit wird dann durch die Kramers-Kronig-Transformation erhalten. In dieser Arbeit konnten die gemessenen Spektren, wie in Abb. 3.17 zu sehen ist, sehr gut mit dem Drude-Lorentz-Modell beschrieben werden und eine Kramers-Kronig-Transformation der Daten war nicht nötig.



**Abbildung 3.17:** Vergleich der optischen Leitfähigkeit von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  entlang der  $a$ -Achse ( $\mathbf{E} \parallel a$ ), welche aus dem Drude-Lorentz-Fit erhalten wurde, mit der aus der Kramers-Kronig-Transformation. Die Abweichungen zwischen Fit und Kramers-Kronig-Transformation sind so gering, dass eine Kramers-Kronig-Transformation der Daten nicht nötig war.

## 3.4 Ramanspektroskopie unter Druck

Die Ramanstreuung ist ein inelastischer Streuprozess. Er tritt aufgrund einer durch eine elektromagnetische Welle induzierte Polarisation im Material auf [65]. Zu Beginn des Kapitels werden die grundlegenden Prinzipien vorgestellt. Im Anschluss wird auf den experimentellen Aufbau für die Ramanspektroskopie unter Druck eingegangen.

### 3.4.1 Inelastischer Streuprozess

In der Ramanstreuung trifft ein Photon auf einen Kristall, wechselwirkt mit ihm und erzeugt dabei eine Polarisation im Kristall. Dabei wird ein Photon mit einer anderen Energie, die größer oder kleiner sein kann, emittiert. Diese Energie, welche beim Streuprozess absorbiert/emittiert wird, erzeugt/vernichtet ein Phonon oder Magnon.

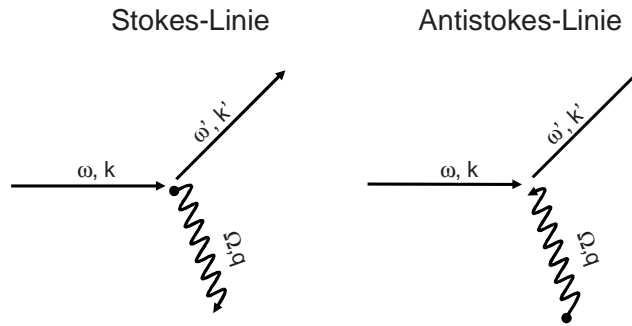


Abbildung 3.18: Pfeildiagramm der Ramanstreuung 1. Ordnung

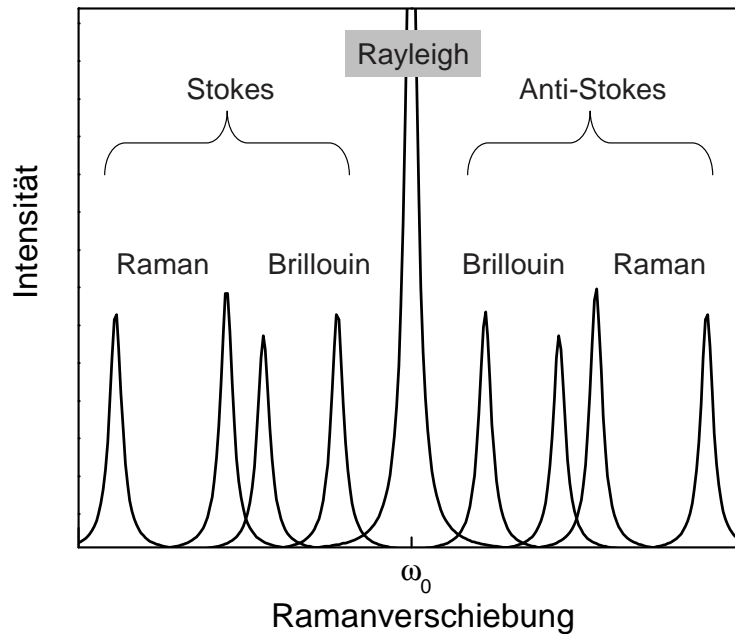
Für die Ramanstreuung 1. Ordnung gelten aufgrund der Impulserhaltung folgende Auswahlregeln:

$$\omega = \omega' \pm \Omega \quad \text{und} \quad \mathbf{k} = \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} \quad (3.45)$$

$\omega$  und  $\mathbf{k}$  beziehen sich auf das einfallende Photon,  $\omega'$  und  $\mathbf{k}'$  auf das gestreute Photon und  $\Omega$  und  $\mathbf{q}$  beziehen sich auf das erzeugte Phonon. In Abb. 3.18 sind die inelastischen Streuprozesse 1. Ordnung dargestellt. Nach dem Streuprozess können Photonen mit der Frequenz  $\omega + \Omega$  und  $\omega - \Omega$  emittiert werden. Die im Ramanspektrum auftretenden Anregungen von Photonen mit der Frequenz  $\omega + \Omega$ , werden als Anti-Stokes-Linien bezeichnet; Anregungen von Photonen mit der Frequenz  $\omega - \Omega$  als Stokes-Linien. Zur Veranschaulichung ist ein schematisches Spektrum, dass von einem inelastischen Streuprozess resultiert, in Abb. 3.19 gezeigt. Hierbei wird noch in Brillouinstreuung und

Ramanstreuung unterschieden. Bei der Brillouinstreuung wird ein akustisches Phonon emittiert/absorbiert; bei der Ramanstreuung ein optisches Phonon. Der zentrale *Peak* bei  $\omega_0 = 0$  ist durch die elastische Streuung bedingt und um ein Vielfaches intensiver als die inelastischen Streuprozesse.

Anregungen im Festkörper sind Raman-aktiv, wenn sich die elektrische Suszeptibilität ändert. In Festkörpern hängt die Anzahl der Raman (und auch infrarot) aktiven Moden von der Anzahl der Atome und der Symmetrie der Einheitszelle ab. Sie kann mit Hilfe der Gruppentheorie berechnet werden [66]. Dabei wird aber keine Aussage über die Intensitäten der aktiven Moden erhalten. Die Intensitäten müssen durch quantenmechanische Überlegungen, welche die thermische Besetzung der angeregten elektronischen Zustände mitberücksichtigen, ermittelt werden.



**Abbildung 3.19:** Schematische Darstellung des Spektrums eines inelastischen Streuprozesses. Der zentrale Peak bei  $\omega = 0$  entsteht durch elastische Streuung. Er ist viel intensiver als die seitlichen Moden, die aufgrund inelastischer Streuprozesse entstehen.

Der Wellenvektor eines Photons liegt im Bereich von  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  und ist daher viel kleiner als die Brillouinzone ( $\approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ) [53]. So werden bei der Ramanstreuung nur Informationen über die Phononen im Zonenzentrum ( $\mathbf{k}=0$ ) erhalten. Die Energie eines Phonons liegt in der Größenordnung von  $\hbar\Omega \approx 10^{-2} \text{ eV}$ . Mit Gleichung (3.45) folgt, dass die Än-

derungen der Frequenzen der Photonen, die gemessen werden sollen, sehr klein sind. Um solch kleine Änderungen zu messen, werden in der Regel Gitterspektrometer mit Doppel- oder Dreifachmonochromatoren verwendet, aber auch Fabry-Perot Interferometer finden in der Praxis Verwendung. Da der Streuquerschnitt für die Ramanstreuung sehr klein ist [65], müssen intensive Lichtquellen zur Anregung benutzt werden. Laser sind dafür am besten geeignet: sie produzieren stark fokussiertes, intensives monochromatisches Licht.

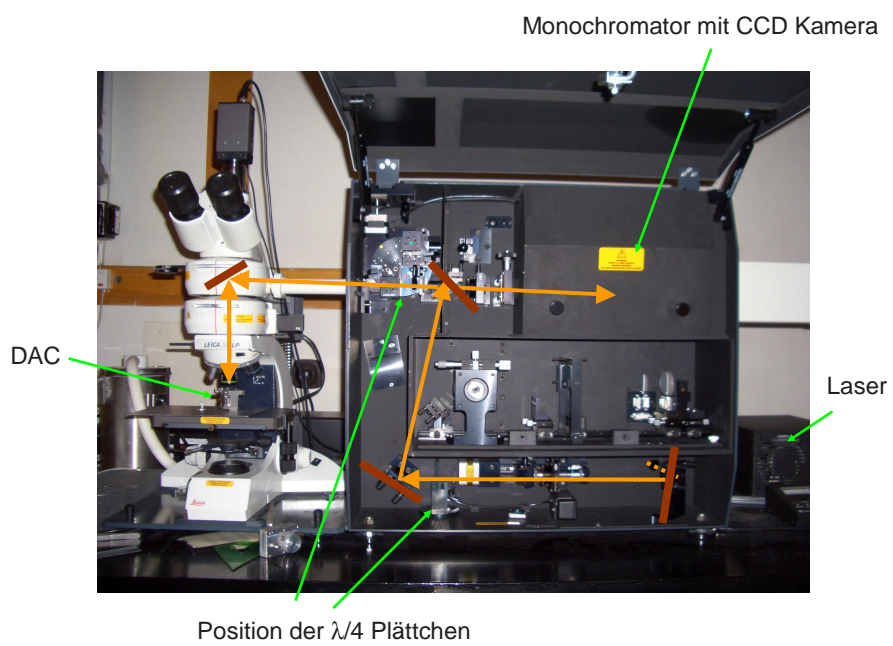
Die Ramanspektroskopie ist eine komplementäre Methode zu IR-Spektroskopie. Hier können z.B. - wie in der IR-Spektroskopie - die Phononabhängigkeiten, welche durch Änderung der Temperatur oder des Druck entstehen, untersucht werden.

Einer der Vorteile der Ramanspektroskopie unter Druck ist der kleine Messfleck von einigen  $\mu\text{m}$  auf der Probe. So kann die Probengröße viel kleiner sein als bei IR-Messungen und es können höhere Drücke erreicht werden.

#### 3.4.2 Messaufbau

Für die Ramanmessung gibt es verschiedene Messgeometrien. Die Spektren in dieser Arbeit wurden in Rückstreugeometrie gemessen, d.h. es wird das senkrecht von der Probe zurückgestreute Signal gemessen. Die Messungen sind an einem Mikro-Raman-System (Renishaw System 1000), das aus einem Gitterspektrometer und einem Mikroskop besteht, durchgeführt worden. Ein Foto des verwendeten Aufbaus ist in Abb. 3.20 zu sehen. Der Strahlengang ist mit orangenen Pfeilen gekennzeichnet. Zur Anregung diente die 632,8 nm HeNe-Laserlinie. Das Mikroskop ist mit einem Olympus-Objektiv, das eine 20-fache Vergrößerung und einen Arbeitsabstand von 21 mm besitzt, ausgestattet. Mit dem Objektiv wird die Laserlinie auf der Probe fokussiert; der Messspot auf der Probe beträgt 5  $\mu\text{m}$ . Die Detektion des Signals erfolgt mittels einer CCD-Kamera. Damit der Detektor nicht durch die starke elastische Streuung bei  $\omega_0 = 0$  zerstört wird, ist ein Notch-Filter, der das Signal unterhalb 130  $\text{cm}^{-1}$  unterdrückt, eingebaut. Für die polarisationsabhängigen Messungen wurden  $\lambda/4$  Plättchen verwendet. Zur Erzeugung der Drücke wurde eine von Syassen und Holzapfel entwickelte DAC verwendet (siehe Kapitel 3.3.2) [59]. Das Beladen der Zelle erfolgte analog zur IR-Messung. Als Druckmedium wurde KCl verwendet und der Druck wurde mit Hilfe der Rubinlumineszenz ermittelt (siehe Kapitel 3.3.3). Zur Messung der Rubinlumineszenz konnte der Ramanaufbau verwendet werden.





**Abbildung 3.20:** Foto des für die Druckmessungen verwendeten Raman-Spektrometers. Die orangenen Pfeile kennzeichnen den Strahlengang. Die Spiegel wurden mit braunen Balken hervorgehoben.



## 4 Untersuchte Materialien

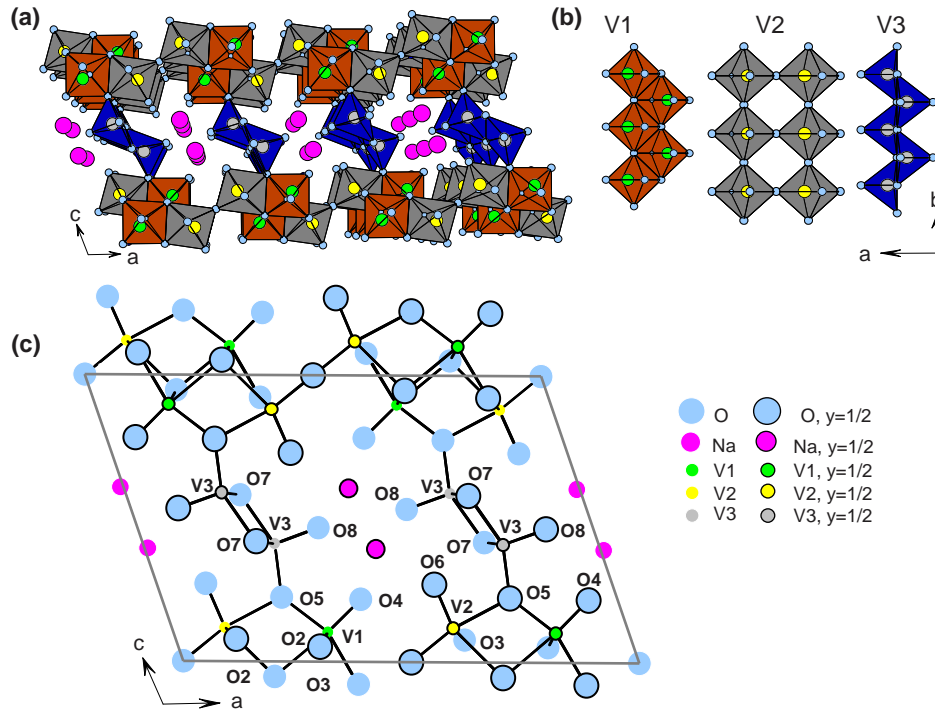
In diesem Kapitel werden die untersuchten Materialien vorgestellt. Es werden die wichtigsten publizierten Ergebnisse zusammengefasst. Außerdem werden auf die noch offenen Fragen eingegangen, zu dessen Klärung die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen beitragen sollen.

### 4.1 Der quasi-eindimensionale Supraleiter

#### $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$

Der Supraleiter  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  gehört zur  $A_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Vanadatfamilie. In dieser Familie ist  $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$  die meist untersuchte Verbindung vor allem aufgrund eines Isolator-Isolator Übergangs bei 34 K, welcher in magnetischen Suszeptibilitätsmessungen gesehen wurde [67]. Es gab kontroverse Diskussionen über die Art des Übergangs, so wurde er zum einen einem Spin-Peierls-Übergang und zum anderen einem Ladungsordnungs-Übergang zugeordnet [67, 68, 69, 70, 71]. Um ein besseres Verständnis über die  $A_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Familie zu erhalten, wurden auch andere Mitglieder untersucht. Dabei rückte  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  vor allem aufgrund der Beobachtung eines Metall-Isolator Übergangs bei 135 K ins Interesse der Experimentatoren [2]. Das Interesse stieg noch weiter an, als eine supraleitende Phase bei einem Druck von 7 GPa und einer Sprungtemperatur von  $T_c = 10$  K gefunden wurde [13].

Die in dieser Arbeit verwendeten  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  Kristalle wurden von T. Yamauchi et al. am Institut für Festkörperphysik der Universität Tokyo und von G. Obermeier et al. am Lehrstuhl für Experimentalphysik II der Universität Augsburg mit der Self-Flux-Methode gezüchtet [2, 72]. Eine ausführliche Beschreibung der Züchtungsmethode ist in Ref. [72] zu finden.  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  kristallisiert in einer stark anisotropen Struktur mit monokliner Symmetrie (C2/m) und den Gitterparametern  $a = 15,44 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,61 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,08 \text{ \AA}$  und  $\beta = 109,60^\circ$ . Am einfachsten lässt sich die Struktur durch drei Bausteine erklären, die aus den drei inäquivalenten Vanadium-Plätzen V1, V2 und V3 aufgebaut



**Abbildung 4.1:** (a) Monokline Kristallstruktur von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  (b) Die drei Kettenbausteine, welche aus den drei inäquivalenten Vanadiumplätzen aufgebaut sind. (c) Projektion der Kristallstruktur in die (010)-Ebene [73].

sind [73]:

1. den Zickzackdoppelketten bestehend aus kantenverknüpften  $\text{V1O}_6$ -Oktaeder,
2. zweibeinige Leitern, die aus eckenverknüpften  $\text{V2O}_6$ -Oktaeder bestehen,
3. den Zickzackdoppelketten bestehend aus  $\text{V3O}_5$ -Polyedern.

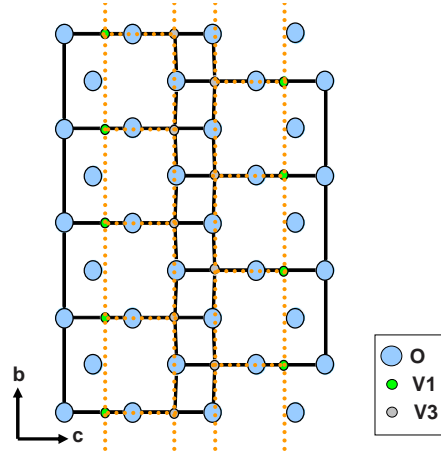
Sie sind in Abb. 4.1 zusammen mit der Kristallstruktur sowie einer Projektion der Struktur in die (010)-Ebene dargestellt. Die Ketten und Leitern verlaufen entlang der b-Achse. Da die V1- und V2-Oktaeder noch über Kanten miteinander verknüpft sind, bildet sich auch eine V1-V2-Zickzackkette parallel zur b-Achse aus. Hier ist zu beachten, dass der V1-V2-Abstand mit 3,13 Å kürzer als der V1-V1- mit 3,32 Å und V2-V2-Abstand mit 3,59 Å ist. In c-Richtung sind die V1-V2-Zickzackketten über die  $\text{V3O}_5$ -Polyeder miteinander verbunden. Dadurch entsteht entlang der b-Achse eine Tunnelstruktur, in welcher die Na-Atome sitzen. Dabei kommen auf ein Natrium-Atom zwei mögliche Plätze, welche auch als zweibeinige Leiter entlang der b-Achse aufgefasst werden können. Für

$\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  sind die Hälfte der Plätze besetzt. Da es auf Grund der starken Coulombabstoßung für zwei Na-Ionen energetisch ungünstig ist, Plätze auf der selben Leitersprosse zu besetzen, nahm Wadsley an, dass sie sich zickzackförmig also mit größt möglichem Abstand auf der Leiter anordnen [73]. Dies würde zu einer Verdopplung der b-Gitterkonstanten führen. In Röntgenbeugungsmessungen wurde solch eine Verdopplung aber nicht beobachtet [73]. Daraus schloss Wadsley, dass bei Raumtemperatur die Na-Atome in a- und c-Richtung willkürlich angeordnet sind, eine mittlere Besetzungszahl von  $1/2$  vorliegt und damit keine Verdopplung der b-Gitterkonstante entsteht.

Aus NMR-Messungen ist bekannt, dass Natrium sein Valenzelektron an das V-O-Gitter abgibt [74]. Die Einheitszelle von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  besteht aus sechs Formeleinheiten, daraus kann eine nominelle Valenz des Vanadiums von  $\frac{30 \cdot 2(\text{O}) - 6 \cdot 0,33(\text{Na})}{12(\text{V})} = \frac{58,02}{12} = +4,835$  berechnet werden. Vanadium besitzt also eine gemischten Valenz und es liegt formal eine Verteilung von  $\text{V}^{5+}:\text{V}^{4+} = 5:1$  vor. Das magnetische Moment trägt das  $\text{V}^{4+}$ -Ion ( $d^1$ ,  $S = \frac{1}{2}$ ). In  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  gibt es drei inäquivalente Vanadiumplätze. Für das Verständnis der magnetischen und elektronischen Eigenschaften ist es nun wichtig die Verteilung der Ladungsträger auf die verschiedenen Vanadiumionen und damit auch die Füllung der Bänder nahe der Fermienergie zu kennen. Um mehr Informationen über die Ladungsverteilung zu erhalten, dotierte Goodenough [75] schon 1970 das System mit  $\text{Mo}^{6+}$ . Da  $\text{Mo}^{6+}$  stabil sein soll, wenn  $\text{V}^{4+}$ -Ionen vorhanden sind, nahm er an, dass die  $\text{Mo}^{6+}$  Ionen es vorziehen die  $\text{V}^{5+}$ -Ionen zu substituieren und folgerte daraus, dass die V2-Plätze bevorzugt werden. Damit sitzen die Elektronen entweder auf den V1-Plätze oder auf den V3-Plätzen. Aufgrund der V-O-Bindungslängen konnte er aber ableiten, dass die V1-Plätze bevorzugt sind [75]. Unter der Annahme, dass die Elektronen hauptsächlich auf den V1-Plätzen sitzen, können sie über den Sauerstoff zu einem V3-Platz hüpfen und dies führt zu einer kleinen Besetzungswahrscheinlichkeit der V3-Plätze. Aus Messungen des nuklearen Quadrupol-Effekts und des anisotropen Knight-Shifts der  $^{51}\text{V}$ -Plätze war zu erkennen, dass die Elektronen vom Na-Atom hauptsächlich an die V1-Plätze abgegeben werden. Ein kleiner Anteil der Elektronen ging an die V3-Plätzen während keine Elektronen an die V2-Ketten abgegeben wurden [74, 76].

In theoretischen Rechnungen der isostrukturellen Verbindung  $\beta\text{-Sr}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  mit Hilfe des erweiterten Hückel Tight-Binding-Modells wurde für die Beschreibung der magnetischen und elektronischen Eigenschaften vorgeschlagen, das System als zwei schwach wechselwirkende V1-V3-Leitern und einer V2-V2-Leiter zu betrachten und nicht als V1- und V3-Zickzackdoppelketten und einer zweibeinigen V2-V2-Leiter [77]. Eine Veranschaulichung der V1-V3-Leitern ist in Abb. 4.2 zu sehen. Neue detaillierte  $^{51}\text{V}$  und

$^{23}\text{Na}$  NMR-Messungen an  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  Einkristallen von Suzuki, Yamauchi und Itoh favorisieren das Modell auf der Basis schwach wechselwirkender zweibeiniger Leitern [78, 79, 80]. Diese NMR-Messungen für  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  ergaben eine Elektronenverteilung von 0,25, 0,14 und 0,11 Elektronen für die V1-, V2- und V3-Plätze [78].



**Abbildung 4.2:** Veranschaulichung der Leiterstruktur von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ , welche aus den inäquivalenten V1- und V3-Plätzen aufgebaut ist. Die Leiterbeine verlaufen entlang der b-Richtung und die Leiterspinnen entlang der c-Richtung. Die Leiter sind durch orangefarbene gestrichelte Linien angedeutet. [73].

Die starke Anisotropie der Kristallstruktur wirkt sich auf die physikalischen Eigenschaften aus. So zeigt der DC-Widerstand als Funktion der Temperatur ein metallisches Verhalten entlang der b-Richtung (Ketten-Richtung) bis ca. 130 K, während senkrecht dazu ein halbleitendes Verhalten beobachtet wird. In Abb. 4.3(a) ist der DC-Widerstand als Funktion der Temperatur entlang der b- und c-Richtung dargestellt. Das Verhältnis  $\rho_{\parallel}:\rho_{\perp}$  beträgt bei Raumtemperatur 1:100. Bei Normaldruck werden in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  drei Phasenübergänge als Funktion der Temperatur beobachtet [2, 81]. In den DC-Widerstandskurven tritt bei 240 K ein Knick auf [2]. Unter Hinzunahme der Ergebnisse aus Röntgenbeugungsmessungen, die das Auftreten von Überstrukturreflexen unterhalb 230 K aufzeigen, welche auf eine Verdopplung der Einheitszelle in b-Richtung hindeuteten [2, 82], konnte der Phasenübergang bei 240 K einem Unordnungs-Ordnungs-Übergang der Na-Ionen zugeordnet werden [2].

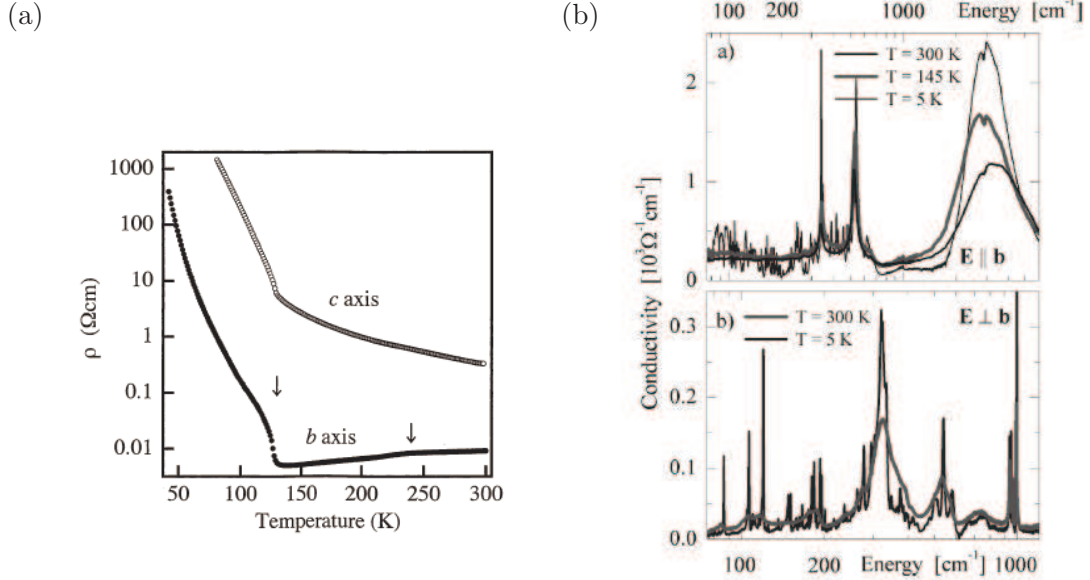
Unterhalb  $T_{MI} = 136$  K tritt ein Metall-Isolator-Phasenübergang auf. Dieser kommt aufgrund der starken elektronischen Korrelationen, die zu einer Ladungsordnung auf den Vanadium-Plätzen führen, zustande [83]. Der Phasenübergang ist mit einer Ver-

dreifachung der Einheitszelle in b-Richtung gekoppelt [82]. Bei  $T_N = 24$  K setzt die magnetische Ordnung ein. Aus NMR-Messungen wurde auf eine langreichweitige Ordnung geschlossen [84, 85, 81]. Anhand von ESR- und Magnetisierungsmessungen wurde die geordnete Phase als gekanteter Antiferromagnet identifiziert, mit der antiferromagnetischen Richtung entlang der a-Achse und der resultierenden spontanen Magnetisierung parallel zur b-Achse [86, 81].

In neueren DC-Widerstandsmessungen wird gezeigt [87], dass dem Knick bei 240 K eine weitere Anomalie im Widerstandsverlauf folgt. Diese weist eine Hysterese bezüglich der Temperatur auf und kennzeichnet einen weiteren Phasenübergang. Die Mitte der Hysterese liegt bei 222 K. Da beide Anomalien (240 K und 222 K) keine Änderung bei Druckerhöhung zeigen, lässt dieses auf einen gemeinsamen Ursprung schließen. Die Überstrukturreflexe in den Röntgendiffraktionsmessungen treten bei  $T < 230$  K auf und passen besser zur zweiten Anomalie. Es wurde daher folgendes Szenario vorgeschlagen [87]: bei Raumtemperatur sind die Na-Ionen bereits in den einzelnen Tunneln in b-Richtung zickzackförmig angeordnet, während sie in a- und c-Richtung noch unkorreliert sind, so dass eine mittlere Besetzungszahl von  $1/2$  vorliegt und keine Verdopplung der b-Achse beobachtet wird. Bei 240 K bildet sich eine weitreichende Ordnung nur entlang der a-Richtung aus, während entlang der c-Richtung, wenn überhaupt, nur eine kurzreichweitige Ordnung vorliegt und es zu keiner Verdopplung der Einheitszelle in b-Richtung kommt. Bei weiterem Abkühlen nehmen die Wechselwirkungen zu und es bildet sich eine weitreichende Ordnung in c-Richtung aus. Dies führt zu einer Verdopplung der Einheitszelle in b-Richtung.

Im Folgenden wird näher auf die optischen Eigenschaften von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  eingegangen. Wie in den Widerstandsmessungen ist auch in der optischen Leitfähigkeit eine starke Anisotropie zu erkennen [6, 88, 89]. In Abb. 4.3(b) ist die optische Leitfähigkeit, für die isolierende ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{b}$ ) und leitende ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ ) Richtung im FIR- und MIR-Bereich, dargestellt. Entlang der b-Richtung ist eine Leitfähigkeit von  $\sigma_0 = 200 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei niedrigen Frequenzen vorhanden. Im Gegensatz dazu besitzt  $\mathbf{E} \perp \mathbf{b}$  (c-Richtung) ein typisch isolierendes Verhalten mit einer zu null gehenden optischen Leitfähigkeit im niederfrequenten Bereich. Für beide Richtungen sind Anregungen bei ca. 3 eV zu beobachten. Im undotierten  $\text{V}_2\text{O}_5$  treten solche Übergänge auch auf [12]. In  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  werden diese Anregungen daher, wie in  $\text{V}_2\text{O}_5$ , den Ladungstransfer-Übergängen von den besetzten O 2p-Niveaus zu den leeren V 3d-Niveaus zugeordnet. Die Anregungen bei niedrigeren Frequenzen, welche hauptsächlich die physikalischen Eigenschaften von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  bestimmen, sind jedoch in  $\text{V}_2\text{O}_5$  nicht vorhanden [12]. Daraus kann abgeleitet werden,

dass die Anregungen unterhalb 3 eV in den dotierten Systemen von den Elektronen, die aus dem Donator (z.B. Na) stammen, herrühren.



**Abbildung 4.3:** (a) DC-Leitfähigkeit von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  entlang der *b*-Achse und senkrecht dazu. Die Pfeile kennzeichnen den Phasenübergang bei 130 K und 240 K [2]. (b) Optische Leitfähigkeit von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  für  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  und  $\mathbf{E} \perp \mathbf{b}$  bei verschiedenen Temperaturen [6].

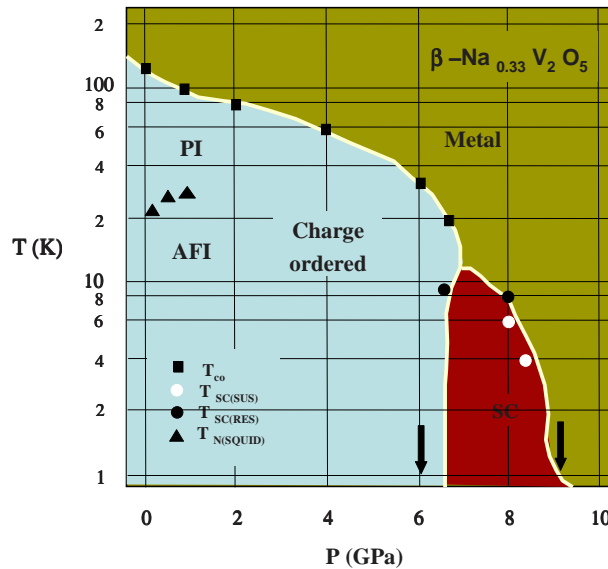
In der isolierenden Richtung ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{b}$ ) findet man ein Anregungsband bei 1 eV. Aufgrund der niedrigen Intensität wurde ein Ladungstransfer-Übergang vorgeschlagen [88]. Dieser soll von den V1- über den Sauerstoff O5 zu den V3-Plätzen gehen. Im FIR-Bereich treten mehrere Phononanregungen auf, die nicht näher zugeordnet wurden. Im MIR-Bereich bei ca.  $970\text{ cm}^{-1}$  treten auch mehrere Phononmoden auf. Da die Moden bei relativ hohen Frequenzen liegen, müssen die Bindungsabstände sehr klein sein. Außerdem werden die Anregungen nur in  $\mathbf{E} \perp \mathbf{b}$  beobachtet, so dass die Bindungen senkrecht zur *b*-Achse verlaufen sollten. Deshalb wurden die beobachteten Phononmoden auf Schwingungen der V1-O4, V2-O6, V3-O8 Bindungen zurückgeführt [88].

Entlang  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  werden im FIR-Bereich markante Phononanregungen bei  $340\text{ cm}^{-1}$  und  $530\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Im MIR-Bereich tritt ein starkes Absorptionsband (MIR-Band) bei ca.  $3000\text{ cm}^{-1}$  auf. Das MIR-Band schiebt beim Abkühlen zu niedrigeren Frequenzen. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des MIR-Bandes wurde eine Interpretation des MIR-Bandes durch Anregungen kleiner Polaronen vorgeschlagen [6, 88]. Unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs ( $T < 135\text{ K}$ ) wird eine große Anzahl neuer Phononmo-



den beobachtet. Solch ein Verhalten wurde in Ladungsdichte-Wellen-Systemen (CDW-Systemen, engl.: charge-density-wave) unterhalb der Peierls-Temperatur [11] und in polaronischen Materialien unterhalb der Ladungsordnungstemperatur beobachtet [90]. Die Infrarotaktivität dieser Gitterschwingungen kommt durch Kopplung an elektronische Anregungen in demselben Frequenzbereich zustande [91].

Unter Druck und bei tiefen Temperaturen weist  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  eine supraleitende Phase auf [13]. Aus DC-Widerstandsmessungen und AC-Suszeptibilitätsmessungen unter Druck (bis 9 GPa) konnte das Druck-Temperatur-Phasendiagramm von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  bestimmt werden (Abb. 4.4) [13]. Durch Anlegen eines externen Druckes in der isolierenden Phase wird unterhalb von  $T_c = 10$  K bei einem Druck von 7 GPa eine supraleitende Phase erreicht. Eine Druckerhöhung führt zur Unterdrückung der Supraleitung. Bei 8,8 GPa sinkt  $T_c$  auf 4 K und bei 9 GPa unterhalb von 2 K, dem höchsten gemessenen Druck und der tiefsten Temperatur, die mit dem experimentellen Aufbau von Yamauchi et al. erreichbar sind [13].



**Abbildung 4.4:** Phasendiagramm von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  aus DC-Widerstandsmessungen und AC-Suszeptibilitätsmessungen ermittelt [13]. In  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  liegt eine Ladungsordnungsphase (charge ordered) direkt neben der supraleitenden Phase (im Diagramm als SC bezeichnet). Außerdem wird beim Abkühlen ein Phasenübergang von einem Metall zu einem paramagnetischen Isolator (PI) und bei weiterem Abkühlen zu einem antiferromagnetischen Isolator (AFI) beobachtet.

Um den Einfluss des angelegten Drucks auf die physikalischen Eigenschaften in  $\beta$ - $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  besser zu verstehen, wurden im Rahmen dieser Arbeit druckabhängige IR-Messungen im FIR-MIR-Bereich und druckabhängige Raman-Messungen am Institut für Physik der Akademie der Naturwissenschaften der tschechischen Republik in Prag durchgeführt. Es sollten hierbei folgende Fragestellungen diskutiert werden:

- Wie kann das MIR-Band entlang der leitenden Richtung interpretiert werden?
- Wie stark ändern sich die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ketten? Wird ein dimensionaler Übergang zu zwei Dimensionen in  $\beta$ - $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  unter Druck beobachtet?
- Treten in den IR- und Ramanspektren Anzeichen für strukturelle Änderungen beim Anlegen eines äußeren Druckes in  $\beta$ - $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  auf? Wenn ja, welchen Einfluss haben die strukturellen Änderungen auf die physikalischen Eigenschaften?
- Sind in  $\beta$ - $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  starke Elektron-Phonon-Wechselwirkungen für die physikalischen Eigenschaften verantwortlich, wenn ja wie ändern sie sich unter Druck? Welchen Einfluss haben sie möglicherweise auf die bei tiefen Temperaturen auftretende Supraleitung?

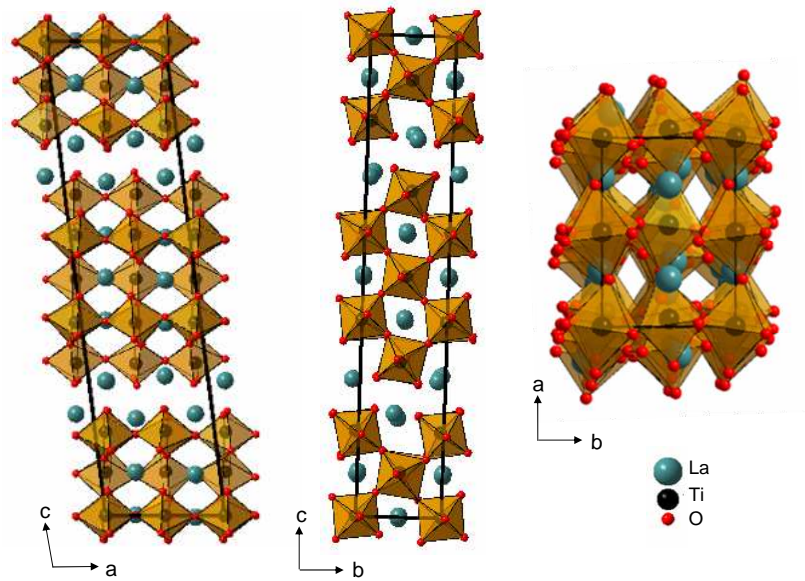
## 4.2 Das Perowskit-verwandte System $\text{LaTiO}_{3,41}$

$\text{LaTiO}_{3,41}$  gehört zu der Titanatserie  $\text{LaTiO}_{3,5-x}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ). Diese Serie beherbergt Verbindungen mit einer großen Breite an physikalischen Eigenschaften, so besitzt sie sowohl einen antiferromagnetischen Mott-Hubbard-Isolator  $\text{LaTiO}_{3,0}$  als auch einen ferroelektrischen Band-Isolator  $\text{LaTiO}_{3,5}$  [3].  $\text{LaTiO}_{3,41}$  besitzt, wie aus den DC-Widerstandsmessungen und Infrarot-Messungen hervorgeht, einen quasi-eindimensionalen elektronischen Charakter [3, 5].

Die in dieser Arbeit untersuchten  $\text{LaTiO}_{3,41}$  Kristalle wurden von F. Lichtenberg et al. am Lehrstuhl für Experimentalphysik VI der Universität Augsburg mit dem Zonen-Schmelz-Verfahren gezüchtet [3]. Der Sauerstoffgehalt wurde mit Hilfe der thermographischen Methode bestimmt.

$\text{LaTiO}_{3,41}$  kristallisiert in einer monoklinen Struktur mit der Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$  [92]. In Abb. 4.5 sind die Ansichten der Struktur entlang drei Kristallrichtungen gezeigt. Die Gitterkonstanten von  $a = 7,68 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,53 \text{ \AA}$  und  $c = 31,48 \text{ \AA}$  lassen auf eine komplexe Struktur mit großer Einheitszelle schließen, so enthält die Einheitszelle 20 Formeleinheiten und damit 108 Atome. Der monokline Winkel  $\beta$  beträgt  $97,1^\circ$ . Die charakteristischen Einheiten der  $\text{LaTiO}_{3,41}$ -Struktur sind Ketten aus  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern. Sie sind entlang der  $a$ -Achse über ihren Apex-Sauerstoff verknüpft und bilden Ketten. In  $b$ -Richtung verlaufen die Ketten in einem Zick-Zack. Die Einheitszelle besteht aus Blöcken dieser Ecken-verknüpften  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern. Entlang der  $c$ -Achse sind die Blöcke fünf Oktaeder breit und die benachbarten Blöcke sind entlang der  $a$ -Achse um einen halben Oktaeder verschoben. Außerdem rotieren die  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder um die  $a$ -Achse und sind gekippt. Ganz ähnlich wie bei der  $\text{GdFeO}_3$ -artigen Anordnung der Oktaeder in  $\text{LaTiO}_{3,0}$ . So kann  $\text{LaTiO}_{3,41}$  auch als ein aus  $\text{LaTiO}_{3,0}$ -artigen Blöcken zusammengesetztes System betrachtet werden.

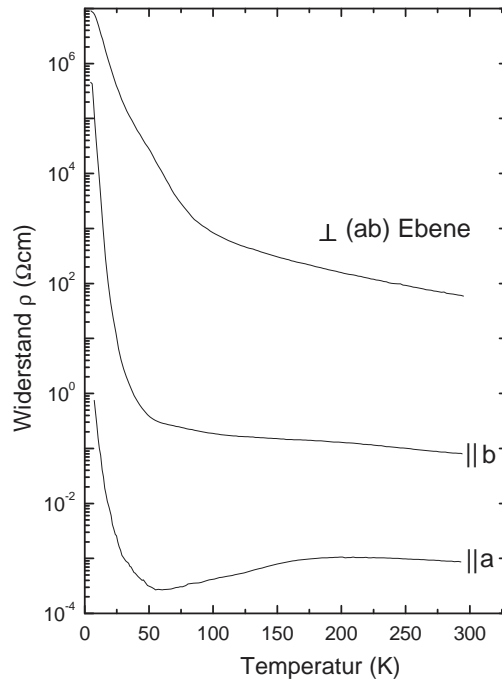
Die aus der Kristallstruktur resultierende Anisotropie von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  zeigt sich im physikalischen Verhalten. So wird im DC-Widerstand ein Verhältnis  $\rho_a:\rho_b:\rho_{\perp(ab)}$  von 1:100:100000 gefunden [3]. Der Kurvenverlauf in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abb. 4.7(a) gezeigt. Daraus ist erkennbar, dass entlang der  $b$ -Achse und senkrecht zur  $(ab)$ -Ebene ein halbleitendes Verhalten vorliegt, während entlang der  $a$ -Achse eine metallische Phase im Temperaturbereich 60 K - 200 K auftritt. Für Temperaturen höher als 200 K wird ein halbleitendes Verhalten mit einem bei Raumtemperatur sehr niedrigen Widerstand von  $\rho_a = 0,000866 \text{ \Omega cm}$  bzw. eine DC-Leitfähigkeit  $\sigma_{DC} = 1155 \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$  beobachtet [3]. Man könnte dieses System bei Raumtemperatur auch als ein „schlechtes“



**Abbildung 4.5:** Monokline Kristallstruktur von  $\text{LaTiO}_{3,41}$ , welche aus Ecken-verknüpften  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern besteht. Diese bilden Perowskit-artige Schichten, die durch zusätzliche Sauerstoffschichten getrennt sind. Entlang der  $a$ -Achse sind die  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder über ihren Apex-Sauerstoff verknüpft und bilden Ketten [92].

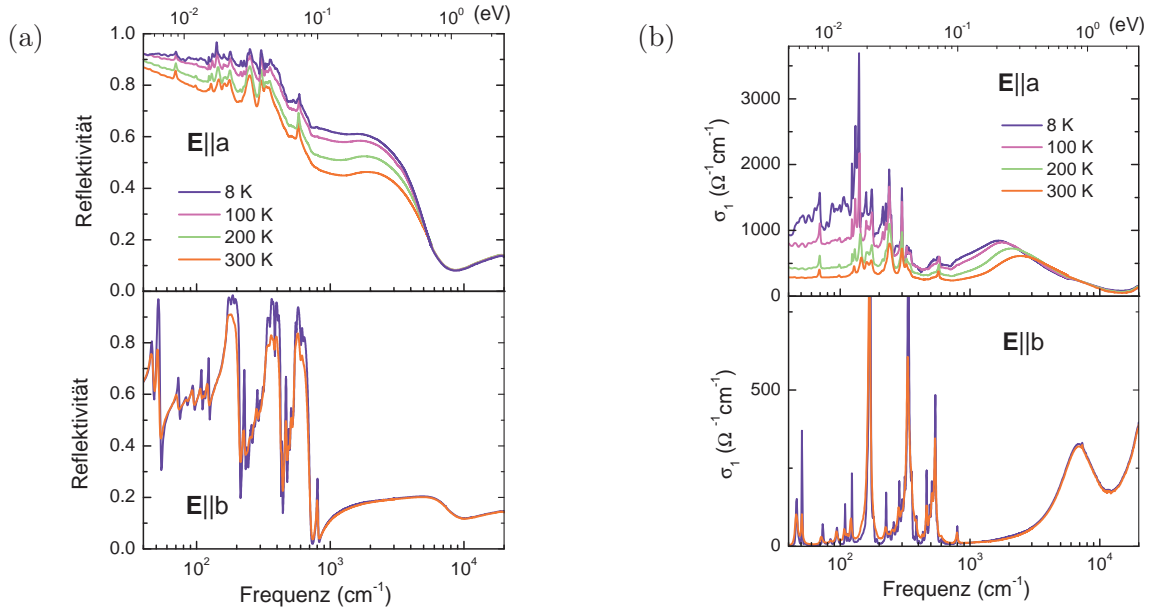
Metall entlang der Ketten-Richtung ( $a$ -Richtung) bezeichnen. Die starke Anisotropie des Widerstandes besteht im gesamten Temperaturbereich.

In den optischen Eigenschaften ist die starke Anisotropie auch zu beobachten [5]. Die Reflektivität und optische Leitfähigkeit von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  ist in Abb. 4.7(a) und (b) für verschiedene Temperaturen als Funktion der Frequenz dargestellt. Entlang der Kettenrichtung ( $\mathbf{E} \parallel a$ ) zeigt sich ein metallisches Verhalten. Hier wird aufgrund der freien Ladungsträger, ein Drude-Beitrag, der von Phononenanregungen und einem MIR-Band überlagert ist, beobachtet. Ganz im Gegensatz dazu zeigt die  $\mathbf{E} \parallel b$ -Richtung ein isolierendes Verhalten mit starken Phononenanregungen unterhalb von  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Oberhalb  $1000 \text{ cm}^{-1}$  setzen Interband-Übergänge ein. Die Phononenanregungen können durch einen Vergleich mit anderen Perowskit-Strukturen wie  $\text{LaTiO}_{3,0}$  und  $\text{BaTiO}_{3,0}$  in drei Gruppen eingeteilt werden: den externen Schwingungen der Oktaeder gegen die Kationen bei  $100\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ , die Oktaeder-Biegeschwingungen im Bereich von  $200\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  und die bei hohen Frequenzen ( $400\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$ ) auftretenden Streckschwingungen [93, 94]. Das MIR-Band in  $\mathbf{E} \parallel a$  zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Beim Abkühlen schiebt das Bandmaxima, wie in Abb. 4.7(b) zu sehen, zu niedrigeren Frequenzen und die Oszilla-



**Abbildung 4.6:** Widerstandsverlauf von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  für die drei Raumrichtungen [3].

torstärke steigt an [5]. Für die Interpretation des physikalischen Ursprungs dieses Bandes wurden verschiedene Möglichkeiten wie polaronische Anregungen, Mott-Hubbard-Anregungen, Phonon-induzierte  $\text{Ti } t_{2g}$  d-d-Übergänge oder Ladungstransfer-Übergänge ( $\text{O}2p\text{-Ti}3d$ ) diskutiert. Aufgrund des großen spektralen Gewichtes und der starken Temperaturabhängigkeit des MIR-Bandes wurde ein polaronisches Modell mit wechselwirkenden Polaronen als Ursache vorgeschlagen [5]. Im niederfrequenten Bereich steigt die optische Leitfähigkeit unterhalb 100 K stark an und neue Phononenanregungen treten auf. Dies deutet auf einen Phasenübergang hin. Es wurde vermutet, dass er möglicherweise aufgrund der Elektron-Phonon-Kopplung auftritt [5]. Allerdings wurde im DC-Widerstand bei 100 K keine Anomalie beobachtet. Unter Druck ändert sich die Kristallstruktur bis 18 GPa kontinuierlich. Die Kompressibilität der Achsen ist anisotrop mit einem Verhältnis von ungefähr 1:2:3 für die a-, b- und c-Achse. In c-Richtung werden die  $\text{LaTiO}_{3,0}$ -artigen Blöcke durch die sauerstoffreichen Schichten getrennt. Dies führt zur starken Kompressibilität entlang der c-Achse. Durch die unterschiedliche Kompressibilität kommt es zur Vergrößerung des monoklinen Winkels von  $97,17^\circ$  zu  $97,43^\circ$  bei 18 GPa. Aus den druckabhängigen Gitterparametern wurde der Kippwinkel der Oktaeder ermit-



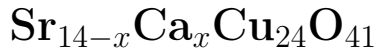
**Abbildung 4.7:** (a) Reflektivität von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  für einige Temperaturen in  $E||a$  und  $E||b$  (b) Optische Leitfähigkeit von  $\text{LaTiO}_{3,41}$ , welche über eine Kramers-Kronig-Transformation erhalten wurde, entlang der a- und b-Richtung für einige Temperaturen [5].

telt. Dieser hat sich bei 18 GPa im Vergleich zum Normaldruck verdoppelt. Oberhalb 18 GPa treten neue Reflexe im Beugungsmuster auf. Diese wurden einem langsamen aber reversiblen strukturellen Phasenübergang im Bereich von 18-24 GPa zugeordnet [95].

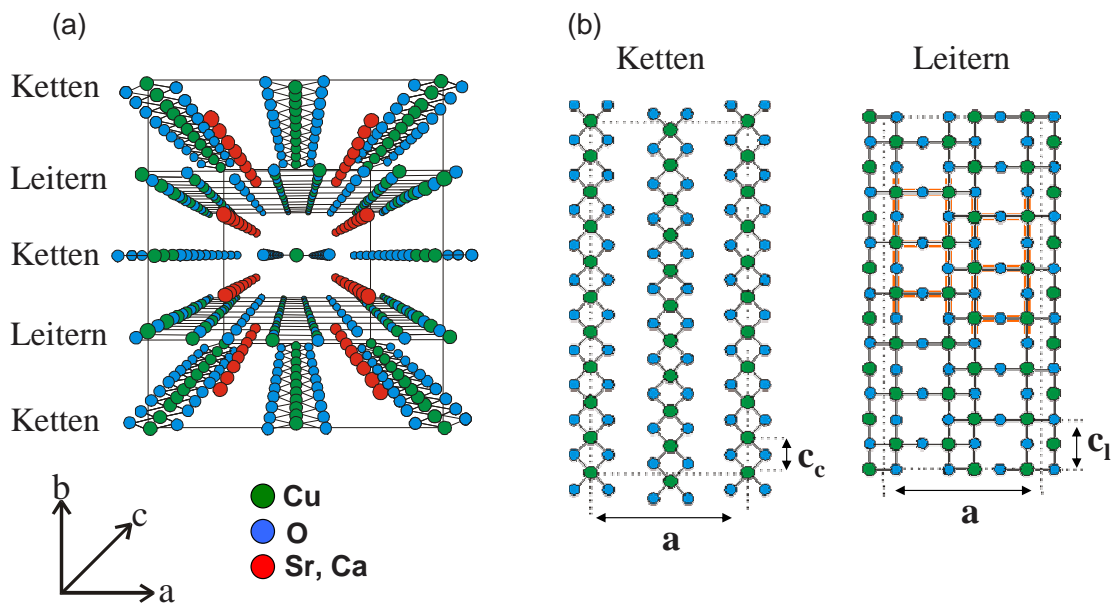
Da die Interpretation des MIR-Bandes in  $\text{LaTiO}_{3,41}$  durch die temperaturabhängigen IR-Messungen nicht eindeutig war, sollte im Rahmen dieser Arbeit anhand druckabhängiger IR-Messungen (FIR-MIR-Bereich) mehr Informationen über die physikalischen Eigenschaften des Materials gesammelt werden. Folgende Fragestellungen sollten dabei genauer betrachtet werden:

- Wie kann das MIR-Band interpretiert werden?
- Bleibt die starke optische Anisotropie der Normaldruckphase in der Hochdruckphase erhalten?
- Kommt es durch das Anlegen von äußerem Druck zu einer kontinuierlichen Änderung der elektronischen Anisotropie in der ab-Ebene? Wird ein dimensionaler Übergang unter Druck beobachtet?

### 4.3 Das Spinketten- und Spinleitersystem



Seit der theoretischen Prognose, dass in dotierten Spin-Leitersystemen Supraleitung auftreten kann [96], waren weltweit Kristallzüchter auf der Suche nach guten Kristallen, die diese Struktureinheiten besitzen. Das  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -System schien hierfür ein guter Kandidat. Es kam auch aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit zu den Hochtemperatursupraleitern zu einem erhöhtem Interesse an diesem System. 1996 wurde dann von Uehara et al. in der  $\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{13,6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung Supraleitung bei einem Druck von  $P = 3,5$  GPa und einer Übergangtemperatur von  $T_c = 12$  K gefunden [97].



**Abbildung 4.8:** (a) Orthorhombische Kristallstruktur von  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  mit eingezeichneter Einheitszelle (b) Darstellung der inkommensurablen Einheiten:  $\text{CuO}_2$ -Ketten und  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ -Leitern sowie ihren Einheitszellen.[14].

Das  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -System kristallisiert in einer inkommensurablen Kristallstruktur mit orthorhombischer Symmetrie [14]. Die komplizierte Kristallstruktur kann, wie in Abb. 4.8 zu sehen, in zwei Einheiten welche in  $c$ -Richtung verlaufen aufgeteilt werden; einerseits in die  $\text{CuO}_2$ -Ketten und andererseits in die  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ -Leitern. Die Sprossen der Leitern verlaufen in  $a$ -Richtung. Die Ketten und Leitern formen separate, in  $b$ -Richtung gestapelte Schichten. Zwischen diesen Schichten sitzen die Sr- bzw. Ca-Atome. Die Git-



terkonstanten der  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ -Leitern und  $\text{CuO}_2$ -Ketten für  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  sind  $a = 11.469 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.368 \text{ \AA}$  und in  $c$ -Richtung inkommensurable mit  $c_l = 3.931 \text{ \AA}$  für die Leiter und  $c_c = 2.749 \text{ \AA}$  für die Ketten. In der Kristallstruktur liegt ein Verhältnis von  $c_c:c_l$  von ca. 7:10 vor [14].

Aufgrund dieser Kristallstruktur besteht das  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -System aus zwei-beinigen Spinleitern  $S = 1/2$  mit einer Kopplungskonstante  $J_{\parallel}$  entlang der Leiterbeine und  $J_{\perp}$  entlang der Leitersprossen. Die Leitern sind über einen beinahe  $90^\circ$  Cu-O-Cu Superaustauschpfad verknüpft und somit magnetisch entkoppelt. Aus inelastischer Neutronenstreuung wurden für  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$   $J_{\parallel} = 130 \text{ meV}$   $J_{\perp} = 72 \text{ meV}$  [98] und etwas niedrigere Werte für  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$   $J_{\parallel} = 90 \text{ meV}$  und  $J_{\perp} = 65 \text{ meV}$  ermittelt [99].

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung wurden von R. Klingeler et al. am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden über das Zonen-Schmelz-Verfahren hergestellt. Es entstehen große zylinderförmige Proben. Diese können entlang der  $ac$ - und  $bc$ -Ebene geschnitten werden.

In  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  wird bei der Betrachtung der nominellen Valenzen festgestellt, dass die Cu-Valenz  $= \frac{41 \cdot 2(O) - 14 \cdot 2(Sr)}{24(Cu)} = +2.25$  anstelle von  $+2.0$  ist. Dadurch liegt in diesem Material eine intrinsische Lochdotierung von sechs Löchern pro Formeleinheit vor.

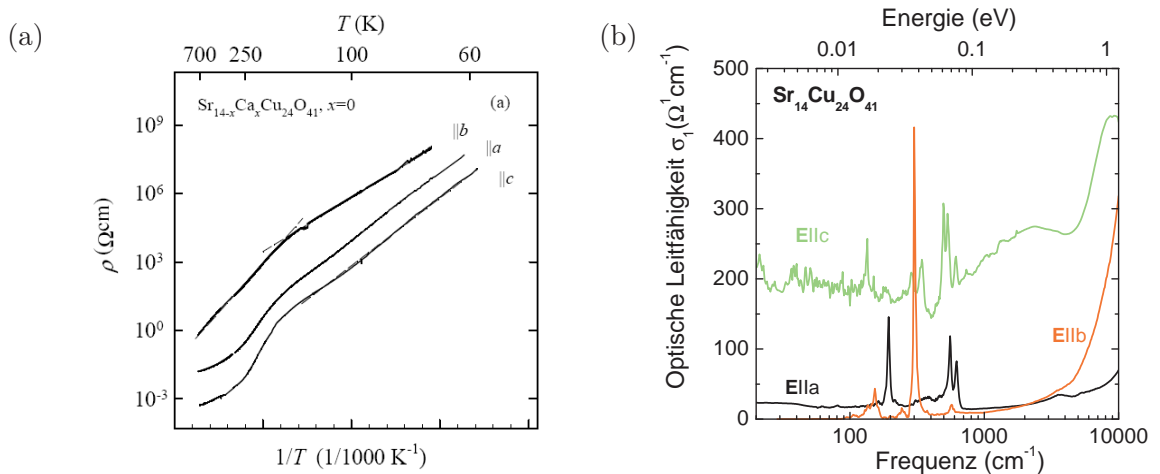
Im Folgenden wird zuerst auf die Eigenschaften der  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung eingegangen. Anschließend werden die Änderungen bei steigendem Ca-Gehalt betrachtet.

### **$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$**

Die starke Anisotropie der  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung, welche durch die Kristallstruktur gegeben ist, wird in den DC-Widerstandsmessungen beobachtet und ist in Abb. 4.9(a) zu sehen [9]. Für den Widerstand in den drei Raumrichtungen erhält man ein Verhältnis  $c:a:b$  von 1:100:1000. Der DC-Widerstand zeigt ein isolierendes Verhalten in allen drei Raumrichtungen. Entlang der  $c$ -Achse wird bei Raumtemperatur ein relativ niedriger DC-Widerstand von  $\rho_c = 2 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$  bzw. daraus resultierend eine für Isolatoren relativ hohe DC-Leitfähigkeit von  $\sigma_{DC} = 500 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  beobachtet [100]. In der logarithmischen Ableitung des DC-Widerstandes wird entlang der  $c$ -Achse ein Maximum bei 210 K beobachtet. Dieses deutet einen Isolator-zu-Isolator-Übergang an. Die Phase bei niedrigen Temperaturen wird als Ladungsdichtewelle-Grundzustand (CDW-Systemen, engl.: charge-density-wave) interpretiert [101, 9]. Diese Interpretation wird auch durch die Ergebnisse aus der Ramanspektroskopie und Messungen bei sehr niedrigen Frequenzen unterstützt [102, 103, 104, 105]. Es sei hier aber auch erwähnt, dass eine Verzerrung des



Kristallgitter und die damit verbundene Vergrößerung der Einheitszelle, welche bei einer CDW auftreten sollte, in kürzlich durchgeführten Röntgenbeugungsexperimenten nicht gefunden wurde [106]. Die Messungen ergaben eine komplizierte Modulation der Überstruktur durch Änderungen in den Ketten- und Leiteruntereinheiten. Die neu auftretenden Reflexe konnten alle mit der Raumtemperaturstruktur beschrieben werden und die Änderungen wurden einer Ladungsordnung bei tiefen Temperaturen zugeordnet. Es wurde allerdings auch angemerkt, dass diese komplizierte Modulation möglicherweise besser mit einer CDW beschrieben werden kann. Normalerweise wird bei CDW-Systemen ein Phasenübergang von einem metallischen Zustand in einen isolierenden Zustand beobachtet. In  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  liegt aber bei hohen Temperaturen schon ein isolierendes Verhalten vor. Dies könnte durch die starken Elektron-Elektron-Wechselwirkungen in den Leitern erklärt werden, die zu einem Mott-Hubbard-Isolator führen [9]. Der DC-Widerstand ist in Abb. 4.9(a) für alle drei Raumrichtungen als Funktion der Temperatur aufgetragen. Er zeigt entlang der b-Achse einen von der a- und c-Richtung verschiedenen Temperaturverlauf. So tritt in b-Richtung keine Phasenübergang auf und der elektrische Transport erfolgt über Nächstes-Nachbarhüpfen der Ladungsträger. Entlang der a-Richtung ist das Widerstandsverhalten ähnlich dem der c-Achse, nur mit höherem Widerstand. Dies deutet auf eine zweidimensionale weitreichende CDW-Ordnung bei tiefen Temperaturen in  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  hin [9]. Ein Temperaturverhalten, welches auf eine zwei-dimensionale CDW hindeutet, wurde auch in den Messungen im Radiofrequenzbereich beobachtet [101, 9].



**Abbildung 4.9:** (a) DC-Leitfähigkeit von  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  entlang der a-, b-, und c-Achse [100]. (b) Optische Leitfähigkeit von  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  für  $\mathbf{E}||c$ ,  $\mathbf{E}||a$  und  $\mathbf{E}||b$  [107].

Die starke Anisotropie ist auch in den optischen Reflektivitätsspektren der  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung und der daraus berechneten optischen Leitfähigkeit, wie in Abb. 4.9(b) gezeigt, ersichtlich [107]. Bei Raumtemperatur zeigt die Messung entlang der c-Achse ein metallisches Verhalten, bei der die Phononenanregungen durch die freien Ladungsträger „maskiert“ sind. Entlang der a-Achse (Leiter-Sprossen) ist immer noch ein metallischer Beitrag vorhanden, der aber viel schwächer ausfällt. Ein isolierendes Verhalten mit starken Phononenanregungen im FIR-Bereich wird entlang der b-Achse, also senkrecht zu den Ketten und Leitern, beobachtet [107]. Das metallische Verhalten in den Infrarot-Messungen steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der DC-Widerstandsmessungen, bei denen ein isolierendes Verhalten entlang allen drei Raumrichtungen beobachtet wurde. Die Diskrepanz könnte durch die hohe DC-Leitfähigkeit bei Raumtemperatur mit  $\sigma_{DC} = 500 \, \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  entlang der c-Richtung und  $\sigma_{DC} = 17 \, \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  entlang der a-Richtung erklärt werden, während entlang der b-Richtung  $\sigma_{DC} = 0,03 \, \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  ist [100].

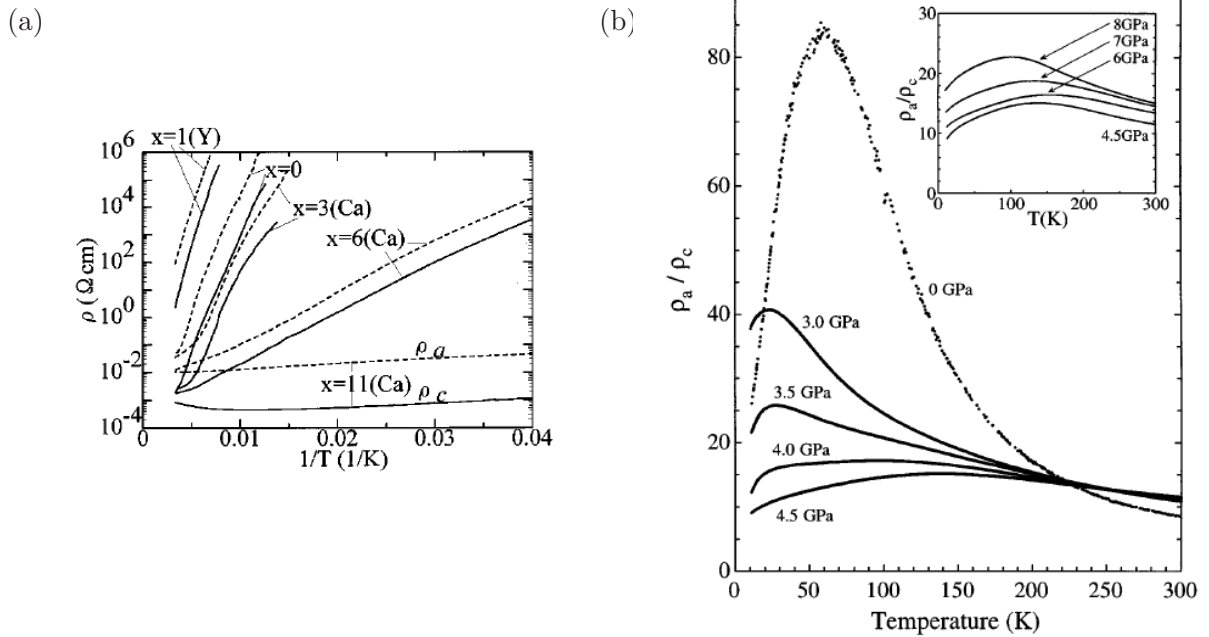
Die optischen Messungen über einen breiten Frequenzbereich (0,01 eV - 4,0 V) entlang der c-Achse zeigen einen Drude-Beitrag, ein Anregungsband unterhalb 1 eV und ein starkes Anregungsband bei 3 eV [17]. Aus dem Vergleich mit theoretischen Rechnungen konnten die Beiträge zur optischen Leitfähigkeit unterhalb von 1,2 eV den Anregungen in den Leitern und oberhalb von 1,2 eV den Anregungen in den Ketten zugeordnet werden. Aus dem spektralen Gewicht der Beiträge konnte die Verteilung der Löcher auf den Ketten und Leitern berechnet werden. Es sind bei Normaldruck und Raumtemperatur fünf Löcher auf den Ketten und ein Loch auf den Leitern vorhanden [17]. Hier sei erwähnt, dass bei Röntgenabsorptionsspektroskopie Messungen (NEXAFS, engl.: near edge x-ray adsorption fine structure) etwas abweichende Werte von 5,2 Löcher auf den Ketten und 0,8 Löcher auf den Leitern ermittelt wurden [108].

Für Temperaturen unterhalb von 200 K wurde im niederfrequenten Bereich unterhalb  $1000 \, \text{cm}^{-1}$  entlang der a- und c-Richtung eine Unterdrückung des spektralen Gewichts und damit des metallischen Verhaltens beobachtet [101, 9, 100, 105, 107]. Dies ist untypisch für normale Metalle, da dort der Drude-Term beim Abkühlen zunehmen sollte. Damit wurde dieses Verhalten der Ausbildung einer CDW sowohl entlang der c- als auch der a-Richtung zugeordnet.

Durch Ersetzen von Sr durch isovalentes Ca bleibt die Gesamtzahl der Löcher erhalten, aber es wird beobachtet, dass sich die physikalischen Eigenschaften ändern. Im Folgenden wird für das Ersetzen von Sr durch Ca der Terminus Ca-Dotierung verwendet.

### $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

Da Ca isovalent zu Sr ist, kommt es durch eine Dotierung von Ca nicht zu einer Änderung der Gesamtzahl der Ladungsträger. Der Atomradius des Ca ist jedoch kleiner als der von Sr, dadurch verringern sich vor allem die Abstände zwischen den Leiter- und Ketten-Schichten und die b-Achse wird kürzer. Für  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  betragen die Gitterkonstanten  $a = 11.2880 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,5738 \text{ \AA}$ ,  $c_l = 3.9025 \text{ \AA}$  und  $c_c = 2.7409 \text{ \AA}$  [109].

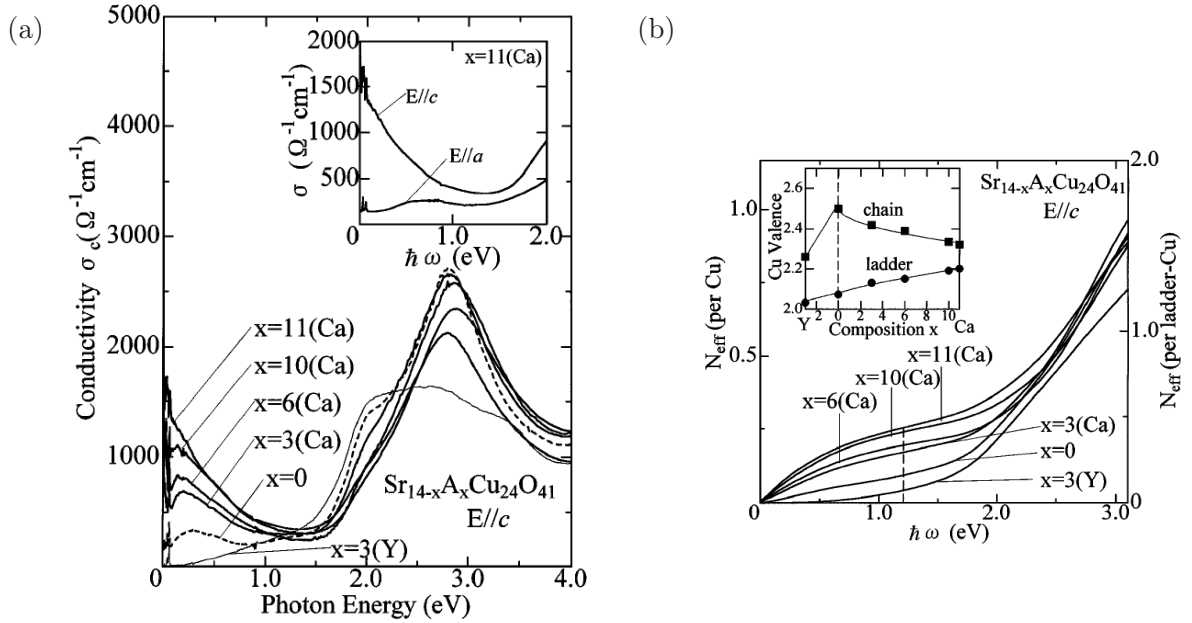


**Abbildung 4.10:** (a) DC-Widerstand in Arrheniusauftragung von  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  und  $\text{Sr}_{13}\text{YCu}_{24}\text{O}_{41}$  entlang der c- und a-Achse (Linie und gestrichelt) [15]. (b) Effekt des Drucks auf das anisotrope Verhältnis  $\rho_c/\rho_a$  in  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  für einige Drücke. Der Inset zeigt die Druckabhängigkeit oberhalb 4,5 GPa [48].

Der DC-Widerstand des  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Systems ändert sich bei zunehmendem Ca-Gehalt. So nimmt er, wie in Abb. 4.10(a) zu sehen ist, immer weiter ab und für einen Ca-Gehalt von  $x = 11$  zeigt sich oberhalb 100 K ein metallisches Verhalten [15]. Unter der Annahme, dass die Ladungsträger auf den Ketten lokalisiert sind und nur die Ladungsträger auf den Leitern zur Leitfähigkeit des Materials beitragen deutet die Abnahme des DC-Widerstandes trotz gleichbleibender Ladungsträgerkonzentration im System auf eine Umverteilung der Ladungsträger von den Ketten auf die Leiter hin.

Das beobachtete Maximum in der logarithmischen Ableitung des Widerstandes wird

mit zunehmendem Ca-Gehalt unterdrückt und die Übergangstemperatur der CDW-Phase sowie der CDW-Energielücke schiebt zu niedrigeren Temperaturen. Für einen Ca-Gehalt  $x > 9$  wird keine Ausbildung eines CDW-Grundzustandes mehr beobachtet. Der CDW-Grundzustand wird vermutlich durch eine starke Kopplung der Ladungsträger in den Leitern verursacht, diese wird bei steigender Ca-Dotierung durch ein „Überangebot“ an Ladungsträgern unterdrückt [101, 9].



**Abbildung 4.11:** (a) Optische Leitfähigkeit von  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  und  $\text{Sr}_{11}\text{Y}_3\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  für  $E//c$  bei steigender Ca-Dotierung [17]. (b) Effektive Elektronenanzahl pro Cu-Atom (linke Skala). Sie wurde aus der optischen Leitfähigkeit über die Summenregel erhalten und als Funktion der Frequenz aufgetragen. Im Inset ist die Cu-Valenz in den Leitern und Ketten als Funktion der Zusammensetzung zu sehen [17].

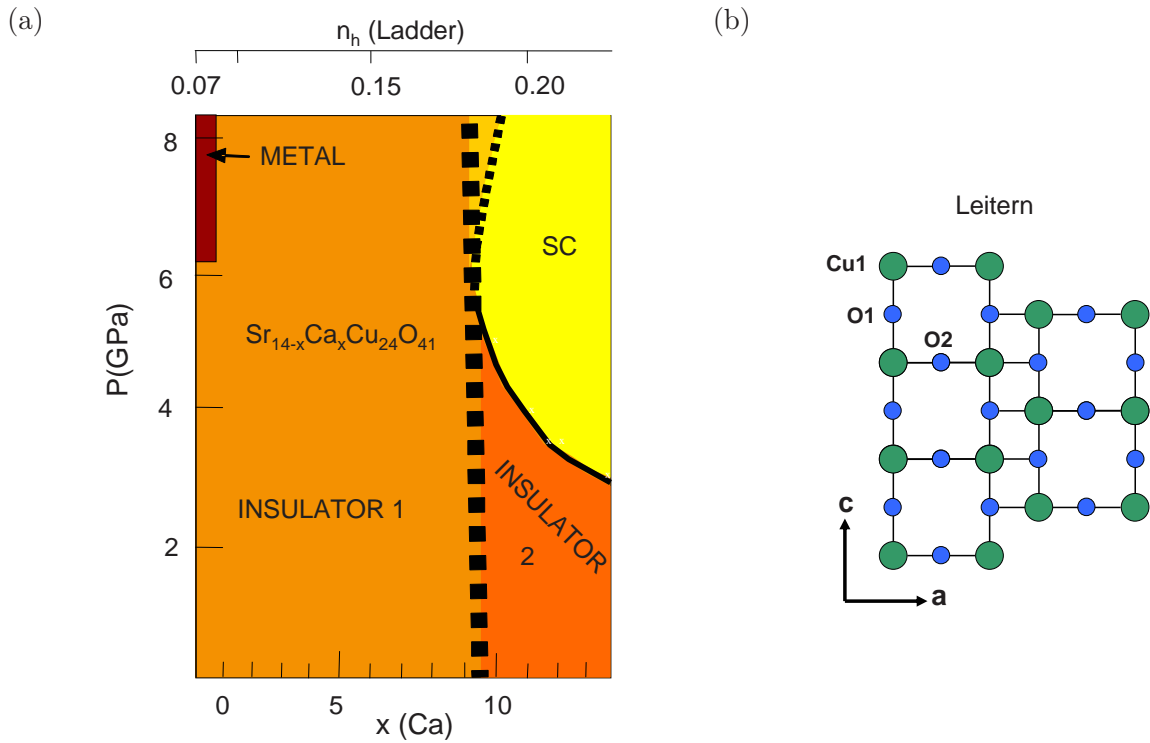
Für die  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung wird bei Raumtemperatur entlang der  $c$ -Achse ein DC-Widerstand von  $\rho_c = 10^{-3} \Omega\text{cm}$  bzw.  $\sigma_c = 1000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  und von  $\rho_a = 10^{-2} \Omega\text{cm}$  bzw.  $\sigma_a = 100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  entlang der  $a$ -Achse gemessen, damit ist das Verhältnis  $\rho_c:\rho_a = 1:10$ . Das Anisotropieverhältnis zwischen der  $a$ - und  $c$ -Achse zeigt wie in Abb. 4.10(b) zu sehen einen interessanten Temperaturverlauf: so steigt beim Abkühlen die Anisotropie von 10 bei Raumtemperatur kontinuierlich und besitzt ein Maximum von 85 bei 50 K [48].

Auch in der optischen Leitfähigkeit werden Änderungen für einen steigenden Ca-Gehalt beobachtet. Die dotierungsabhängigen Messungen am  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -System sind in Abb. 4.11(a) zu sehen [17]. Daraus ist ersichtlich, dass das spektrale Gewicht

unterhalb 1,2 eV bei steigendem Ca-Gehalt zunimmt, während es oberhalb abnimmt. Diese Umverteilung des spektralen Gewichts deutet auch auf einen Transfer der Löcher von den Ketten auf die Leiter hin. Es wurde eine Umverteilung von zwei Löchern bei einem Ca-Gehalt von  $x=11$  berechnet [17]. Dies steht im Gegensatz zu NEXAFS-Messungen, die nur eine geringe Umverteilung von 0,2 Löchern von den Ketten auf die Leiter feststellen konnten [108]. In niederfrequenter dielektrischer und optischer Spektroskopie wird beobachtet, dass mit steigender Ca-Dotierung die CDW-Energielücke unterdrückt wird, wie es schon in den DC-Widerstandsmessungen beobachtet wurde [101, 9]. In  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  wird beobachtet, dass die optische Leitfähigkeit beim Abkühlen vor allem im niederfrequenten Bereich unterhalb  $100\text{ cm}^{-1}$  ansteigt, während sie im MIR- und NIR-Bereich abnimmt [107, 100].

Unter Druck tritt bei den hochdotierten  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindungen mit  $x > 11$  Supraleitung auf [48]. An der  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung wird in druckabhängigen DC-Widerstandsmessungen beobachtet, dass das unterhalb 100 K auftretende isolierende Verhalten entlang der c-Achse mit steigendem Druck unterdrückt wird und bei  $P=4,5\text{ GPa}$  und  $T_c=9\text{ K}$  Supraleitung eintritt. In Abb. 4.12 ist das auf den DC-Widerstandsmessungen basierende Phasendiagramm skizziert (nach [15]). Auch in der a-Richtung wird ein metallischer Transport beobachtet. Dies lässt vermuten, dass das Anlegen von Druck zu einem Übergang von einer zu zwei Dimensionen führt und die Supraleitung das Phänomen in einem zweidimensionalen anisotropen System ist [48]. Bei weiterer Erhöhung des Druckes wird die Supraleitung oberhalb 9 GPa unterdrückt [48]. Das Verhältnis  $\rho_c/\rho_a$  der  $x=11,5$  Verbindung ist in Abb. 4.10 gezeigt [48]. Bei Umgebungsdruck nimmt es mit sinkender Temperatur zu und weist ein Maximum bei 50 K auf. Durch das Anlegen eines äußeren Drucks nimmt das Verhältnis mit zunehmendem Druck ab und das Maximum schiebt zu niedrigeren Temperaturen. Bei einem Druck von 4,5 GPa, bei welchem Supraleitung auftritt, ist das Verhältnis  $\rho_c/\rho_a$  temperaturunabhängig und das Maximum bei 50 K ist verschwunden. Diese Beobachtung unterstützt die Vermutung, dass die Supraleitung ein zweidimensionales Phänomen im  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -System ist [48].

An der  $\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{13,6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung wurden druckabhängige Röntgenbeugungsmessungen (XRD, engl.: x-ray-diffraction) durchgeführt [110, 111]. Es wurde beobachtet, dass sich hauptsächlich die b-Achse, also der Abstand zwischen den Schichten bei steigendem Druck verringert (ca.  $0,6\text{ Å}$  bei 9 GPa [111]). Die c-Gitterkonstante der Leitern verringert sich wenig ca.  $0,11\text{ Å}$  bei 9 GPa und die a-Gitterkonstante verringert sich kaum bei steigendem Druck, ca.  $0,07\text{ Å}$  bei 9 GPa [111]. So zeigt sich in der Kristallstruktur

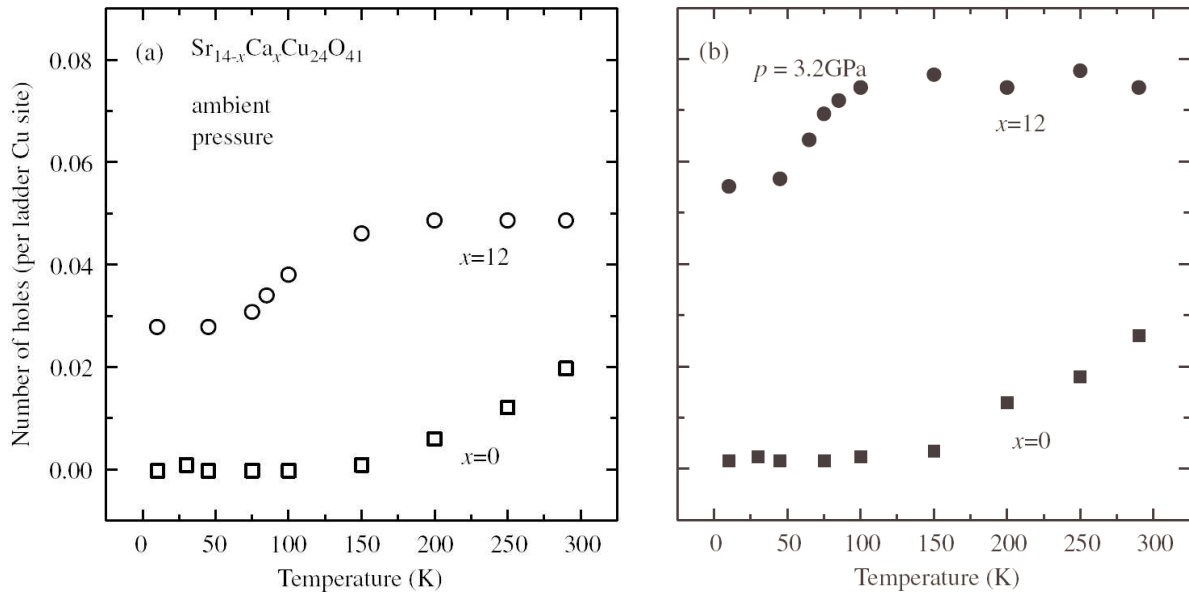


**Abbildung 4.12:** (a) Phasendiagramm von  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  aus DC-Widerstandsmessungen ermittelt (nach [15]). Die Lochkonzentration auf den Leiter wurde aus optischen Messungen berechnet [17]. (b) Schematische Skizze der zwei-beinigen Leiterschicht. Die grünen Kreise stellen Cu-Atome und die blauen Kreise Sauerstoffatome dar.

ein ähnliches Verhalten bei Ca-Dotierung und Anlegen eines externen Drucks. Damit kann die Ca-Dotierung als chemischer Druck angesehen werden. Die XRD-Messungen unter Druck zeigten keinen strukturellen Phasenübergang bis 9 GPa [110, 111].

In NMR-Messungen als Funktion der Temperatur, der Dotierung und des Drucks wurden zwei wichtige Effekte beobachtet [112]: Zum einen, dass für die hochdotiert  $x=12$  Verbindung sich mit steigendem Druck eine Erhöhung der Lochkonzentration in den Leitern zeigt. Dabei werden Löcher hauptsächlich auf die O(2) Plätze entlang der  $a$ -Achse transferiert (siehe Abb. 4.12(b)). Zum anderen führt eine Erniedrigung der Temperatur dazu, dass Ladungsträger zurück auf die Ketten transferiert werden. Es wurde beobachtet, dass bei Umgebungsdruck für die  $x=0$  Verbindung die Löcher hauptsächlich auf den O(1) Plätzen sitzen, im Gegensatz zur  $x=12$  Verbindung bei der die Löcher auch auf den O(2) Plätzen gefunden werden und eine mehr zwei-dimensionale Verteilung vorliegt. In Abb. 4.13 ist die Temperaturabhängigkeit der Anzahl der Löcher pro Cu

Platz in  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  und  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  bei Umgebungsdruck und bei einem Druck von 3,2 GPa dargestellt. Daraus ist erkennbar, dass bei Raumtemperatur das Anlegen eines externen Drucks in  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  zu einer Erhöhung der Anzahl der Löcher auf den Leitern von  $\Delta n \approx 0,3$  bei 3,2 GPa führt, während in  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  die Anzahl der Löcher in den Leitern nur um  $\Delta n \approx 0,07$  ansteigt. Daraus schloss Piskunov et al., dass ein unterschiedlicher Mechanismus für den Transfer der Löcher auf die Leitern unter Druck für die nieder- bzw. hochdotierten Verbindungen verantwortlich ist [112].



**Abbildung 4.13:** Anzahl der Löcher pro Cu-Platz in den Leitern für  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$   $x=0$  und  $x=12$ . (a) bei Umgebungsdruck; (b) bei 3,2 GPa aus [100] nach [112].

Da die Verringerung des a-Gitterparameters zu einer mehr zwei-dimensionalen Umgebung führt und die Ca-Dotierung einen größeren Effekt auf die Gitterkonstante besitzt, als ein externer Druck, schlug Piskunov et al. vor, dass die Ca-Dotierung für die benötigte zweidimensionale Charakter des Systems sorgt und der angelegte Druck die benötigte Ladungsträgerdichte liefert [112].

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Änderungen der physikalischen Eigenschaften der hochdotierten  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung bei Raumtemperatur als Funktion des Drucks untersucht werden. Hierbei werden folgende Fragen erörtert:

- Wird eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration auf den Leitern unter Druck in den optischen Messungen beobachtet? Können die Beobachtungen der NMR-Messungen bestätigt werden?
- Wird in  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  durch Anlegen eines äußeren Druckes ein dimensionaler Übergang induziert?
- In  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  wird kein struktureller Phasenübergang im Druckbereich, bei dem bei tiefen Temperaturen Supraleitung auftritt, in XRD-Messungen beobachtet. Kann dies durch IR-Messungen verifiziert werden?



## 4.4 Gemeinsamkeiten und Unterschiede der untersuchten Systeme

Die untersuchten Systeme  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LaTiO}_{3,41}$  und  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  sind Übergangsmetalloxide und zeigen alle quasi-eindimensionales elektronisches Verhalten, welches von der anisotropen Kristallstruktur herrührt. Diese Anisotropie zeigt sich sowohl in den DC-Widerstandsmessungen wie auch in den optischen Messungen. In den DC-Widerstandsmessungen wird entlang einer Richtung metallisches Verhalten beobachtet, während sich senkrecht dazu ein halbleitendes bzw. isolierendes Verhalten zeigt [2, 81, 3, 15, 48, 9]. Ein Vergleich der DC-Leitfähigkeit bei Raumtemperatur, die aus dem DC-Widerstand ermittelt wurde, entlang der metallischen Richtung mit der dazu senkrechten Richtung ist in Tab. 4.1 für die drei Materialien angegeben. Das Verhältnis von  $\sigma_{DC,\parallel}$  (entlang der Ketten) zu  $\sigma_{DC,\perp}$  (senkrecht zu den Ketten) beträgt für  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  1:100, während für  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ein Verhältnis von 1:10 vorliegt. Alle drei Materialien weisen einen Metall-Isolator-Übergang auf. So zeigt sich in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  ein Metall-Isolator-Übergang bei ca. 130 K [2, 81]. Dieser kommt durch die starken elektronischen Korrelationen, die zur Ladungsordnung auf den Vanadium-Plätzen führen, zustande. In  $\text{LaTiO}_{3,41}$  ist der metallische Bereich auf den Bereich 60-200 K begrenzt [3]. Oberhalb 200 K zeigt sich ein halbleitendes Verhalten. Unterhalb 60 K steigt der Widerstand stark an. In  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  wird ein Metall-Isolator-Übergang bei ca. 100 K beobachtet [15, 48]. Im  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -System wird der isolierende Zustand für niedrige Ca-Konzentration als CDW-Zustand interpretiert, dieser wird aber bei hoher Ca-Konzentration  $x > 9$  unterdrückt [9].

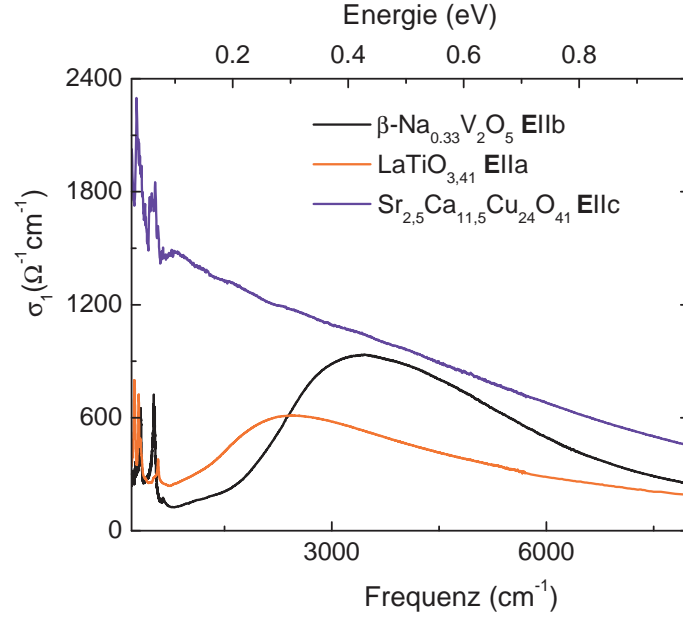
**Tabelle 4.1:**  $\sigma_{DC}$  bei Raumtemperatur (RT) entlang der metallischen Richtung ( $\sigma_{DC,\parallel}$ ) und der dazu senkrechten Richtung ( $\sigma_{DC,\perp}$ ) für die untersuchten Materialien, sowie ihr Verhältnis. Berechnet nach [2, 3, 15].

Material	$\sigma_{DC,\parallel}$ bei RT	$\sigma_{DC,\perp}$ bei RT	$\sigma_{DC,\parallel}/\sigma_{DC,\perp}$
$\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$	$100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	100
$\text{LaTiO}_{3,41}$	$1155 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$12,5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	100
$\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	$1000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	10

Es ist aus druckabhängigen DC-Widerstandsmessungen an  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  und  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  ersichtlich, dass die Erhöhung des Drucks zur Abnahme der Anisotropie zwischen der leitenden Richtung und der dazu senkrechten Richtung führt [48, 87]. Für  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  wurde in den Messungen ein Druckbereich von 0 GPa-0,57 GPa abgedeckt [87]. Der DC-Widerstand in  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  wurde bis 9 GPa gemessen [48]. Bei tiefen Temperaturen kommt es sowohl in  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  als auch in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  durch das Anlegen eines äußeren Drucks zur Unterdrückung der isolierenden Phase und Supraleitung tritt auf [13, 48]. Bei weiterer Erhöhung des äußeren Drucks verringert sich in beiden Materialien die Sprungtemperatur und die Supraleitung wird schließlich unterdrückt. Da die Kristallstruktur von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  wie auch von  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  aus Ketten- und Leiter-Strukturen bestehen [73, 14], lässt dies vermuten, dass diese strukturellen Einheiten eine Rolle bei der Supraleitung spielen.

Die starke Anisotropie der quasi-eindimensionalen Metalle ist auch in der optischen Leitfähigkeit zu beobachten. So besitzen die drei Substanzen eine Richtung mit metallischem Verhalten, also einer endlichen Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen, die von freien Ladungsträgern herrührt und durch einen Drude-Term beschrieben werden kann. Während die optische Leitfähigkeit senkrecht dazu im Fall des  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  ein isolierendes Verhalten und in  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ein weniger metallisches Verhalten zeigt [6, 5, 7].

Die optische Leitfähigkeit entlang der metallischen Richtung wird in Abb. 4.14 für alle drei Substanzen verglichen. Es zeigt sich, dass in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  eine ähnlich hohe optische Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen ( $< 700 \text{ cm}^{-1}$ ) vorliegt und die leitende Richtung durch ein starkes Anregungsband im MIR-Bereich dominiert wird. Für beide Substanzen zeigt das Band eine starke Temperaturabhängigkeit, die nur im niederfrequenten Bereich sichtbar ist [6, 5]. Der hochfrequente Bereich bleibt weitgehend temperaturunabhängig. Das ähnliche Temperaturverhalten des MIR-Bandes in  $\text{LaTiO}_{3,41}$  und  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  lässt auf einen gemeinsamen Ursprung schließen. Es sei hier angemerkt, dass die maximale Intensität und Position der MIR-Bänder unterschiedlich ist; in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  ist die maximale Intensität des MIR-Bandes bei ca.  $1100 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei 300 K, während sie in  $\text{LaTiO}_{3,41}$  nur ca.  $500 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei 300 K beträgt. Ein weiterer Unterschied zeigt sich im niederfrequenten Temperaturverhalten (siehe Abb. 4.3(b) auf Seite 64 und Abb. 4.7(b) auf Seite 70). In  $\text{LaTiO}_{3,41}$  steigt die optische Leitfähigkeit im niederfrequenten Bereich stark an und es werden neue, relativ breite Anregungen unterhalb 100 K beobachtet. In  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  nimmt die Anzahl der Phononmoden unterhalb 130 K drastisch zu. Ein Anstieg der optische Leitfähigkeit im niederfrequenten Bereich



**Abbildung 4.14:** Vergleich der optischen Leitfähigkeit von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LaTiO}_{3,41}$  und  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  entlang der Ketten- bzw. Leiter-Richtung.

wie bei  $\text{LaTiO}_{3,41}$  wird nicht beobachtet. Die drastische Zunahme der Zahl der Phononmoden im IR-Spektrum von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  wurde auf eine Kopplung der Gitterschwingungen an einen elektronischen Untergrund zurückgeführt [6, 5].

Wie aus Abb. 4.14 zu entnehmen ist, ist in  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  die optische Leitfähigkeit vor allem unterhalb  $3000\text{ cm}^{-1}$  wesentlich höher als für  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$ . Zudem zeigt  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ein mehr zweidimensionales Verhalten in den IR-Spektren als  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$ . Entlang der leitenden Richtung ( $\mathbf{E}||\mathbf{c}$ ) wird das Spektrum von einem starken Drude-Term dominiert und das MIR-Band ist nicht separiert [7, 17]. Entlang  $\mathbf{E}||\mathbf{a}$  ist auch eine endliche Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen zu beobachten, allerdings nur ca.  $150\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  im Gegensatz zu ca.  $1500\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  entlang  $\mathbf{E}||\mathbf{c}$ . In  $\mathbf{E}||\mathbf{a}$  tritt bei  $5000\text{ cm}^{-1}$  ein Anregungsband auf, welches nahezu temperaturunabhängig ist [7, 107]. Entlang der leitenden Richtung steigt beim Abkühlen die optische Leitfähigkeit unterhalb  $250\text{ cm}^{-1}$  an, während sie im MIR- und NIR-Bereich abnimmt [100, 107]. Das unterschiedliche Temperaturverhalten des MIR-Bereichs entlang der leitenden Richtung von  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  im Gegensatz zu  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  lässt vermuten, dass die dominierenden Effekte, die den Ladungstransport beeinflussen, unterschiedlich sind.



# 5 Messergebnisse: Druckinduzierte Änderungen in den IR- und Ramanspektren

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss eines äußeren Drucks auf die physikalischen Eigenschaften quasi-eindimensionaler Übergangsmetalloxide mit starken Korrelationen (Elektron-Phonon/Elektron-Elektron Wechselwirkungen) untersucht. Dazu wurden polarisationsabhängige Reflexionsmessungen an  $\beta$ -Na<sub>0,33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, LaTiO<sub>3,41</sub>, und Sr<sub>2,5</sub>Ca<sub>11,5</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub> unter Druck bei Raumtemperatur durchgeführt. Zusätzlich wurden an der  $\beta$ -Na<sub>0,33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Verbindung noch druck- und polarisationsabhängige Ramanspektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Hierbei sollte der Bereich um 12 GPa genauer betrachtet werden.

Im Folgenden werden die Messergebnisse vorgestellt. Aufgrund des Messaufbaus mussten einige Spektren, wie in Kapitel 3.3.7 näher erläutert, korrigiert werden. In diesem Kapitel werden nur Spektren gezeigt, die zur Auswertung verwendet wurden. Eine Liste der Messungen die korrigiert wurden, sowie die Originalspektren mit ihren Korrekturfunktionen sind im Anhang zu finden.

Die technischen Details der Messungen an den einzelnen Verbindungen, wie gemessener Druck- und Spektralbereich werden am Anfang jedes Unterkapitels aufgeführt.

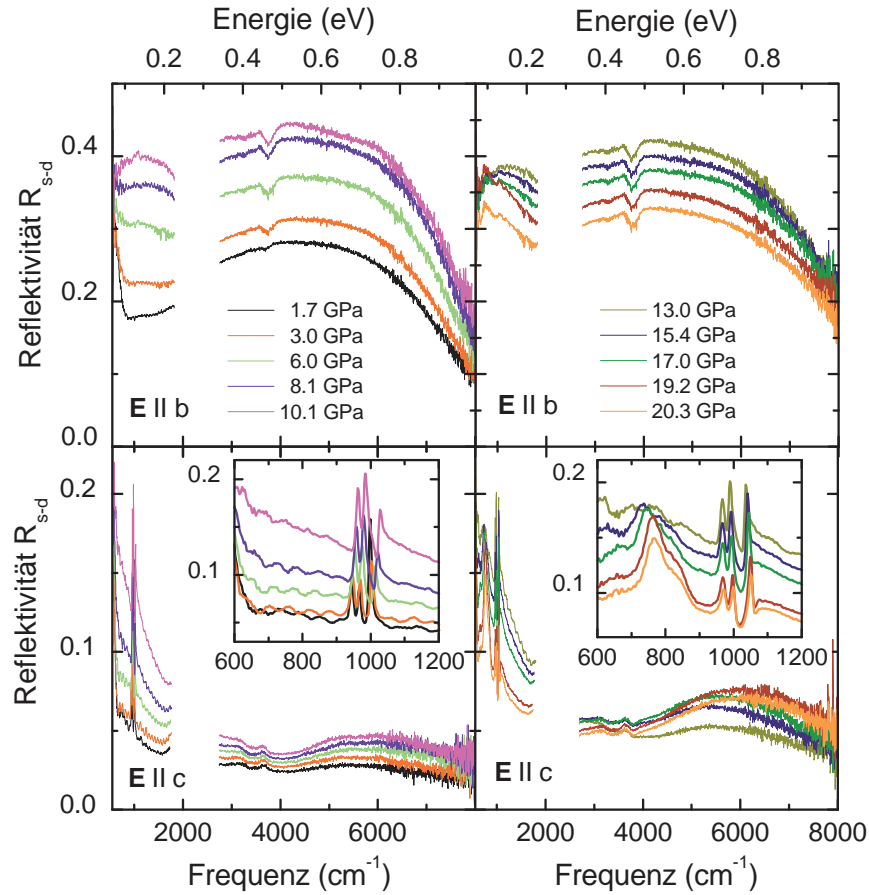
## 5.1 $\beta$ -Na<sub>0,33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Die  $\beta$ -Na<sub>0,33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Verbindung wurde mittels FTIR-Spektroskopie und Raman-Spektroskopie unter Druck untersucht. Bei den Reflexionsmessungen wurde ein Druckbereich von 1,7 GPa bis 20,3 GPa im MIR-Bereich (600 cm<sup>-1</sup> - 8000 cm<sup>-1</sup>) und von 0,7 GPa bis 14,7 GPa im FIR-Bereich (300 cm<sup>-1</sup> - 650 cm<sup>-1</sup>) abgedeckt.

Die Raman-Messungen wurden in einem Druckbereich von 0,6 GPa bis 15 GPa für

einen Frequenzbereich von  $200 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1200 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt.

### 5.1.1 Reflexionsmessungen im MIR-Bereich



**Abbildung 5.1:** Raumtemperatur Reflektivitätsspektren von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  für ausgewählte Drücke bei Raumtemperatur. Es werden die Spektren entlang der  $b$ -Richtung (Kettenrichtung) und in der dazu senkrechter Richtung ( $E||c$ ) dargestellt. Im Inset ist der niederfrequente Bereich vergrößert worden [113].

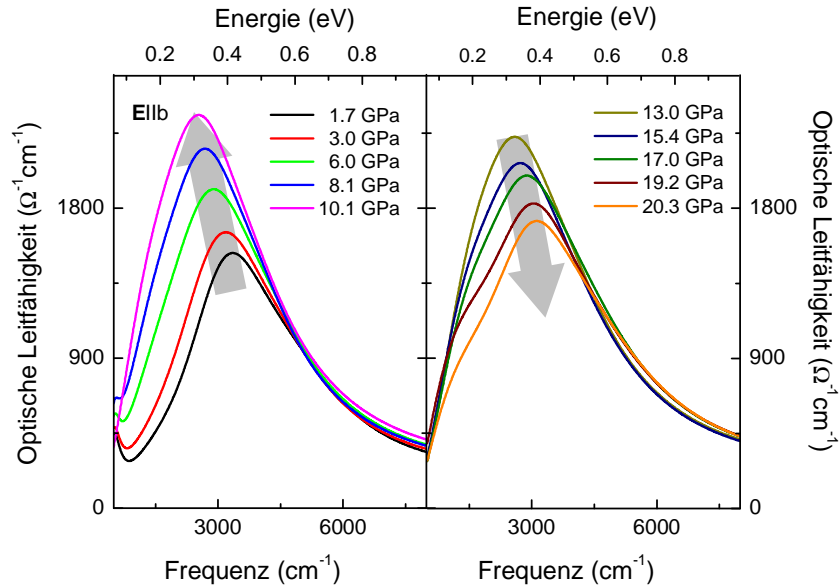
In Abb. 5.1 sind die Reflektivitätsspektren der Probe bezüglich des Diamanten ( $R_{sd}$ ) als Funktion der Frequenz für ausgewählte Drücke im MIR-Bereich dargestellt. Der Frequenzbereich um  $2000 \text{ cm}^{-1}$  wurde in den experimentellen Spektren ausgeblendet, da die Multiphonon-Absorptionen des Diamants für Artefakte in diesem Bereich sorgen (siehe Kap. 3.3.1). Die Strukturen in den Reflektivitätsspektren, welche für höhere Drücke bei  $2500 \text{ cm}^{-1}$  und  $3700 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar werden, sind auch Artefakte, die durch die

Multiphonon-Absorptionen entstehen und nicht vollständig durch die Normierung korrigiert wurden. Das Reflektivitätsspektrum der leitfähigen Richtung  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{b}$  ist von einem starken Anregungsband im MIR-Bereich (MIR-Band) dominiert. Bei niedrigen Frequenzen ist der Ansatz einer Phononanregung, welche im FIR-Bereich liegt, sichtbar. Im Reflektivitätsspektrum der isolierenden Richtung ( $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$ ) treten drei Phononmoden bei ca.  $1000\text{ cm}^{-1}$  (siehe Inset von Abb. 5.1(c)) auf und ein schwaches Absorptionsband wird bei hohen Frequenzen gefunden.

Die im MIR-Bereich von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  auftretenden druckabhängigen Änderungen können in zwei Bereiche unterteilt werden. Zum einen in den Bereich für Drücke unterhalb 12 GPa ( $P < 12\text{ GPa}$ ), zum anderen in den oberhalb 12 GPa ( $P > 12\text{ GPa}$ ).

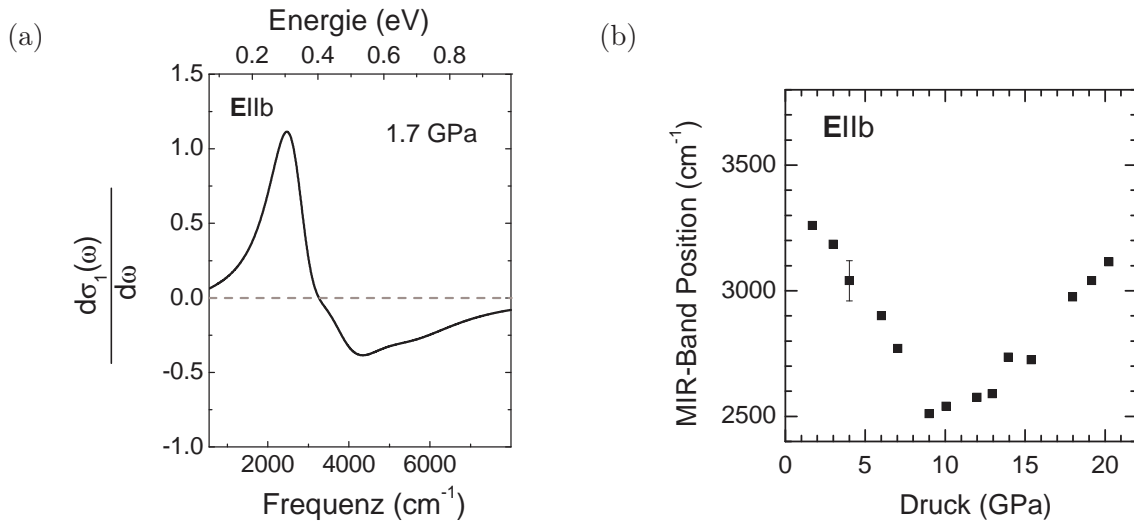
### $P < 12\text{ GPa}$

Bis 12 GPa steigt die Reflektivität entlang  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{b}$  und  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$  kontinuierlich an (Abb. 5.1(a) und (c)). Für  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$  ist vor allem bei niedrigen Frequenzen unterhalb  $2000\text{ cm}^{-1}$  ein starker Anstieg der Reflektivität zu beobachten. Die Phononenanregungen bei ca.  $1000\text{ cm}^{-1}$  schieben mit ansteigendem Druck zu höheren Frequenzen (siehe Inset von Abb. 5.1(c)). Aus der Reflektivität  $R_{sd}$  wurde mit Hilfe des Drude-Lorentz-Fit die optische Leitfähigkeit



**Abbildung 5.2:** Druckabhängige optische Leitfähigkeit von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  für  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{b}$  im MIR-Bereich bei Raumtemperatur, welche aus dem Drude-Lorentz-Fit berechnet wurde. Die grauen Pfeile deuten die Änderungen der optischen Leitfähigkeit mit steigendem Druck an [113].

keit  $\sigma_1$  berechnet und die Frequenzen der Phononmoden in Abhängigkeit des Drucks erhalten. In Abb. 5.2 ist die optische Leitfähigkeit entlang der leitenden Richtung  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  für verschiedene Drücke abgebildet. Es ist zu erkennen, dass unterhalb 12 GPa mit zunehmendem Druck die Oszillatorstärke des MIR-Bandes ansteigt und es zu niedrigeren Frequenzen schiebt. Das MIR-Band wurde aus dem Drude-Lorentz-Fit extrahiert und die Position wurde über die erste Ableitung des Bandes bestimmt. In Abb. 5.3(a) ist die erste Ableitung für den niedrigsten Druck dargestellt. Die Position des MIR-Bandes als Funktion des Drucks ist in Abb. 5.3(b) gezeigt.

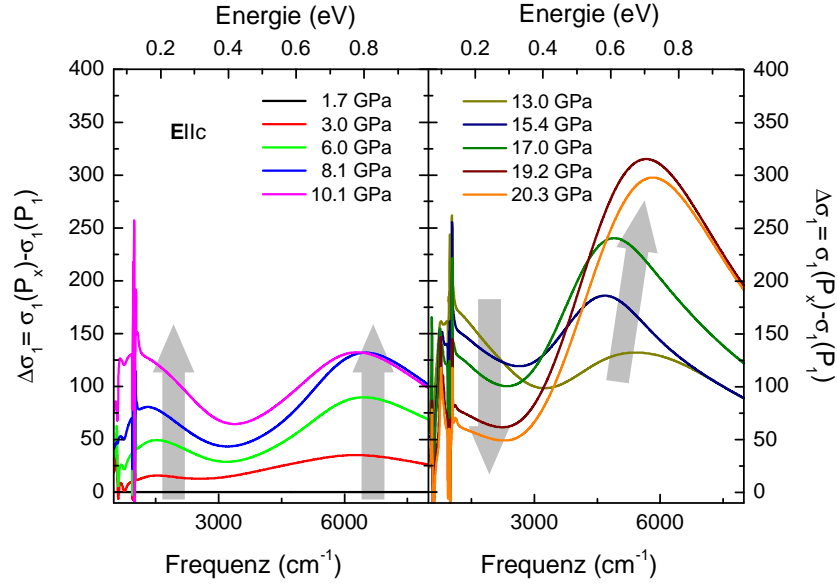


**Abbildung 5.3:** (a) Zur Bestimmung der Position des MIR-Bandes wurde die erste Ableitung gebildet. Hier als Beispiel für den niedrigsten Druck abgebildet. (b) Position des MIR-Bandes von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  als Funktion des Drucks.

Um die spektrale Änderungen entlang der c-Richtung zu verdeutlichen, ist die normierte optische Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1 = \sigma_1(P_x) - \sigma_1(P_1)$  in Abb. 5.4 für einige Drücke dargestellt. Ein deutlicher Anstieg in  $\Delta\sigma_1$  ist im niederfrequenten Bereich ( $< 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) bis 12 GPa zu sehen. Auch im hochfrequenten Bereich wird ein Anstieg von  $\Delta\sigma_1$  bei Druckerhöhung beobachtet.

Die Frequenzen der in  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  bei ca.  $1000 \text{ cm}^{-1}$  auftretenden Phononmoden als Funktion des Drucks sind in Abb. 5.5(a) zu sehen. Mit steigendem Druck schieben sie in einer nicht ganz linearen Weise zu höheren Frequenzen. Durch einen linearen Fit der Phononenfrequenzen bis 12 GPa mit der Formel  $\omega(P) = A + \beta \cdot P$  wurde der lineare Druckkoeffizient  $\beta$  ermittelt, wobei P der Druck in GPa ist. Bis 12 GPa besitzen sie einen linearen Druckkoeffizient  $\beta$ , der im Bereich von  $1,9$  bis  $3,3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  liegt.





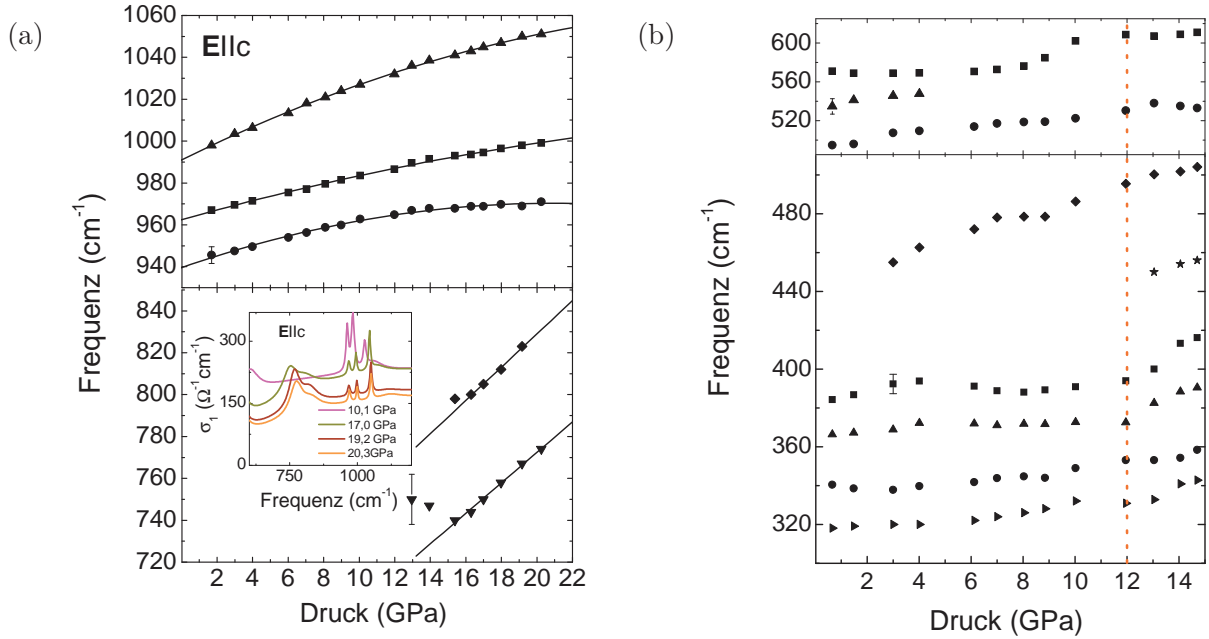
**Abbildung 5.4:** Normierte optische Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  entlang der  $c$ -Richtung bei Raumtemperatur (a) für Drücke unterhalb 12 GPa und (b) für Drücke oberhalb 12 GPa. Die Berechnung von  $\Delta\sigma_1$  wird im Text erläutert.

### $P > 12$ GPa

Das druckabhängige optische Verhalten von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  ändert sich drastisch oberhalb 12 GPa. Wie in Abb. 5.1(b) zu sehen ist, nimmt die Reflektivität  $R_{sd}$  in  $\mathbf{E}\parallel a$ , welche unterhalb 12 GPa anstieg, über den gesamten MIR-Bereich ab. In der optischen Leitfähigkeit (Abb. 5.2) ist zu erkennen, dass die Oszillatorstärke des MIR-Bandes abnimmt und es zu höheren Frequenzen schiebt (siehe auch Abb. 5.3).

Für  $\mathbf{E}\parallel c$  nimmt die Reflektivität im niederfrequenten Bereich unterhalb  $2000\text{ cm}^{-1}$  ab, während sie im hochfrequenten Bereich weiter ansteigt. In der normierten optischen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma_1$  werden weitere Details der Druckänderungen deutlich (siehe Abb. 5.4). So nimmt  $\Delta\sigma_1$  oberhalb  $4000\text{ cm}^{-1}$  für  $P > 12$  GPa zu, während sie im niederfrequenten Bereich abnimmt. Oberhalb 15 GPa steigt  $\Delta\sigma_1$  im hochfrequenten Bereich stark an, während sie unterhalb  $2000\text{ cm}^{-1}$  stark abnimmt. Dies deutet eine spektrale Umverteilung oberhalb 12 GPa in  $\mathbf{E}\parallel c$  an.

Die Phononenanregungen bei  $1000\text{ cm}^{-1}$ , welche im Inset von Abb. 5.5 zu sehen sind, schieben weiterhin zu höheren Frequenzen und ihre Breite nimmt nicht signifikant zu. Des Weiteren treten in den  $\mathbf{E}\parallel c$  Spektren neue, relativ breite Anregungen bei niedrigen Frequenzen auf, wie im Inset von Abb. 5.5 zu sehen ist. Sie bestehen im Wesentlichen



**Abbildung 5.5:** (a) Phononenfrequenzen für  $E||c$  als Funktion des Drucks im MIR-Bereich [113] (b) und im FIR-Bereich von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . Sie wurden aus Drude-Lorentz-Fits erhalten. Vor allem bei den FIR-Phononmoden wird sichtbar, dass sich das Druckverhalten oberhalb 12 GPa ändert.

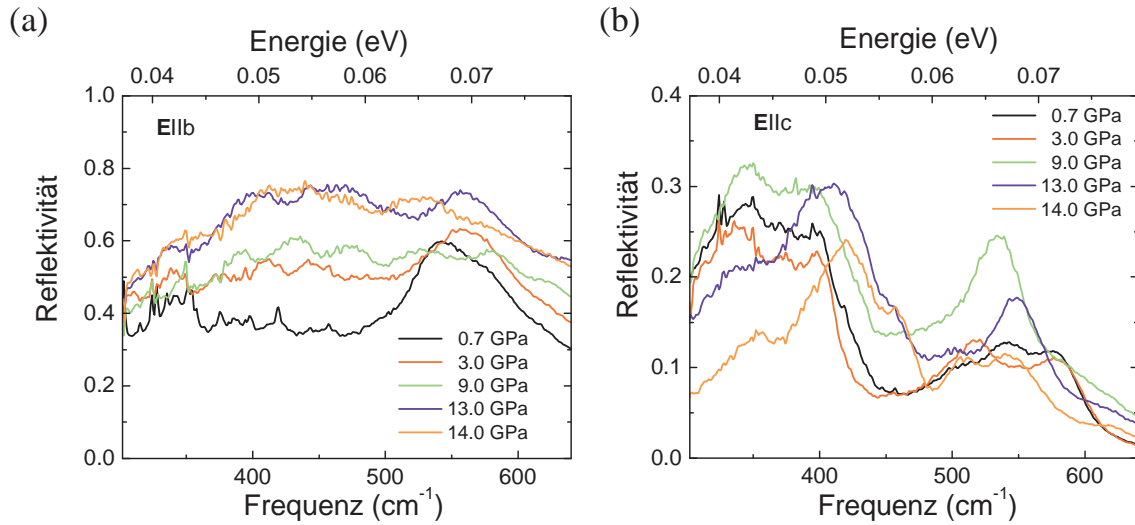
aus einer markanten Mode bei ca.  $750\text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter auf der hochfrequenten Seite. Mit steigendem Druck schieben diese Anregungen, wie auch die Phononmoden bei  $1000\text{ cm}^{-1}$ , zu höheren Frequenzen.

Bei Verringerung des Drucks sind die druckabhängigen Änderungen reversibel.

Zur genaueren Untersuchung des Materials vor allem um den kritischen Druckbereich von ca. 12 GPa wurden Reflexionsmessungen unter Druck im FIR-Bereich und druckabhängige Raman-Messungen durchgeführt.

### 5.1.2 Reflexionsmessungen im FIR-Bereich

In Abb. 5.6 sind die Reflektivitätsspektren für ausgewählte Drücke entlang der leitenden ( $E||b$ ) und der isolierenden Richtung ( $E||c$ ) für den FIR-Bereich dargestellt. Im Spektrum des niedrigsten Drucks werden die erwarteten Phononanregungen bei vergleichbaren Frequenzen wie im Spektrum bei Umgebungsdruck beobachtet; wenn auch ihre Intensitäten abgeschwächt und die Moden verbreitert sind. Die Abschwächung und Verbreiterung der Phononmoden ist vermutlich auf die Messkonfiguration zurückzuführen (siehe Kapitel 3.3.7) und wurde in allen FIR-Messungen beobachtet. Die FIR-Messungen entlang



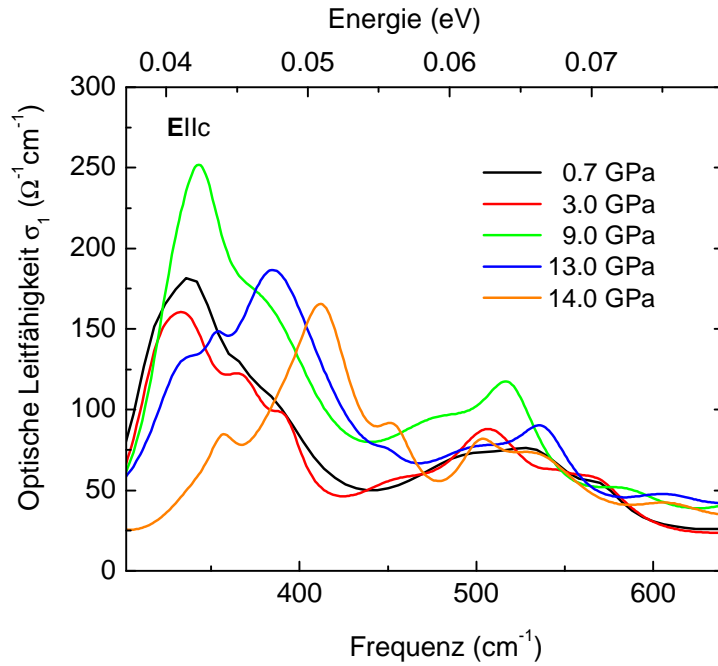
**Abbildung 5.6:** (a) FIR  $\mathbf{E}||\mathbf{b}$  Reflektivitätsspektren von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  bei Raumtemperatur für einige Drücke. Die sinusartigen Modulationen kommen vermutlich von Mehrfachreflexionen innerhalb der Probenkammer. (b) FIR  $\mathbf{E}||\mathbf{c}$  Reflektivitätsspektren von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  bei Raumtemperatur für ausgewählte Drücke.

der leitenden Richtung ( $\mathbf{E}||\mathbf{b}$ ) wurden, wie in Kap. 3.3.7 beschrieben, korrigiert. Die isolierende Richtung ( $\mathbf{E}||\mathbf{c}$ ) wurde nicht korrigiert, sie enthält hauptsächlich Phononmoden und diese werden nicht durch die Korrekturfunktion beeinflusst. Die Reflektivitätsspektren für  $\mathbf{E}||\mathbf{b}$  werden von auffallenden sinusartigen Modulationen überlagert, welche sich mit steigendem Druck verstärken und breiter werden (siehe Abb. 5.6(a)). Diese besitzen einen Abstand ( $\delta\nu$ ) von ca.  $36\text{ cm}^{-1}$  bei 0,6 GPa. Sollte es sich bei den Modulationen um Mehrfachreflexionen handeln, kann die Dicke der Schicht, innerhalb welcher die Mehrfachreflexionen stattfinden, über  $\delta\nu = \frac{1}{2dn}$ , wobei  $d$  gleich der Schichtdicke und  $n$  der Brechungsindex des Mediums ist, berechnet werden. Bei der Verwendung eines Brechungsindex von 1,5 (KCl) wird eine Schichtdicke von  $79\text{ }\mu\text{m}$  ermittelt. Dies entspricht in etwa der Dicke der Probenkammer. Mit steigendem Druck werden die Modulationen breiter; dies entspricht einer Verringerung der Dicke der Schicht und damit einer Verkleinerung der Probenkammer. In den Druckmessungen wurde eine Verringerung der Gasketdicke bei Drücken oberhalb 10 GPa beobachtet. Es wird daher vermutet, dass die Modulationen auf Grund der kleinen Probengröße auftreten und es sich vermutlich um Mehrfachreflexionen zwischen den zwei Diamanten innerhalb der Probenkammer handelt. Durch die zusätzlichen Modulationen ist es nicht möglich, die Spektren bei hohen

Drücken auszuwerten.

Für die isolierende Richtung ( $\mathbf{E}||c$ ) wurde die optische Leitfähigkeit aus dem Fit der Reflektivitätsspektren mit dem Drude-Lorentz-Modell berechnet und die Phononfrequenzen ermittelt. Die optische Leitfähigkeit für  $\mathbf{E}||c$  ist in Abb. 5.7 zu sehen. Ein starker Anstieg der optischen Leitfähigkeit entlang der isolierenden Richtung mit steigendem Druck, der einen dimensionalen Übergang andeutet, wird im FIR-Bereich nicht beobachtet.

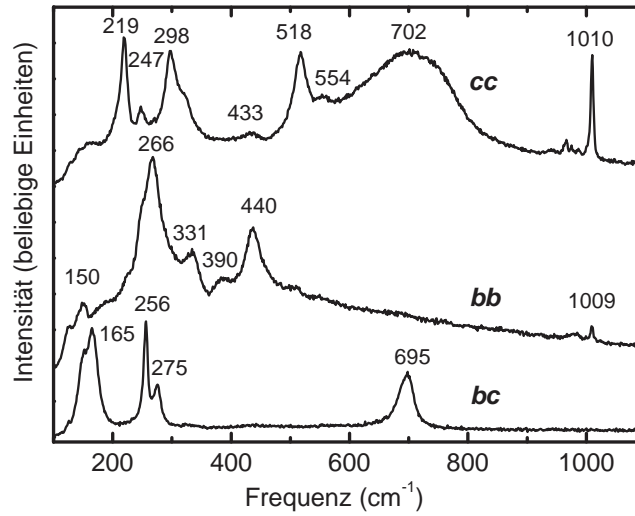
Abb. 5.5(b) zeigt die Phononenfrequenz als Funktion des Drucks. Es zeigt sich, dass sich die Frequenzen der Phononmoden unterhalb 12 GPa kontinuierlich ändern, während oberhalb 12 GPa eine signifikante Änderung im Druckverhalten der Phononmoden auftritt und die meisten Moden stärker zu höhere Frequenzen schieben.



**Abbildung 5.7:** Optische Leitfähigkeit von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  entlang  $\mathbf{E}||c$  für ausgewählte Drücke bei Raumtemperatur.

### 5.1.3 Raman-Messungen

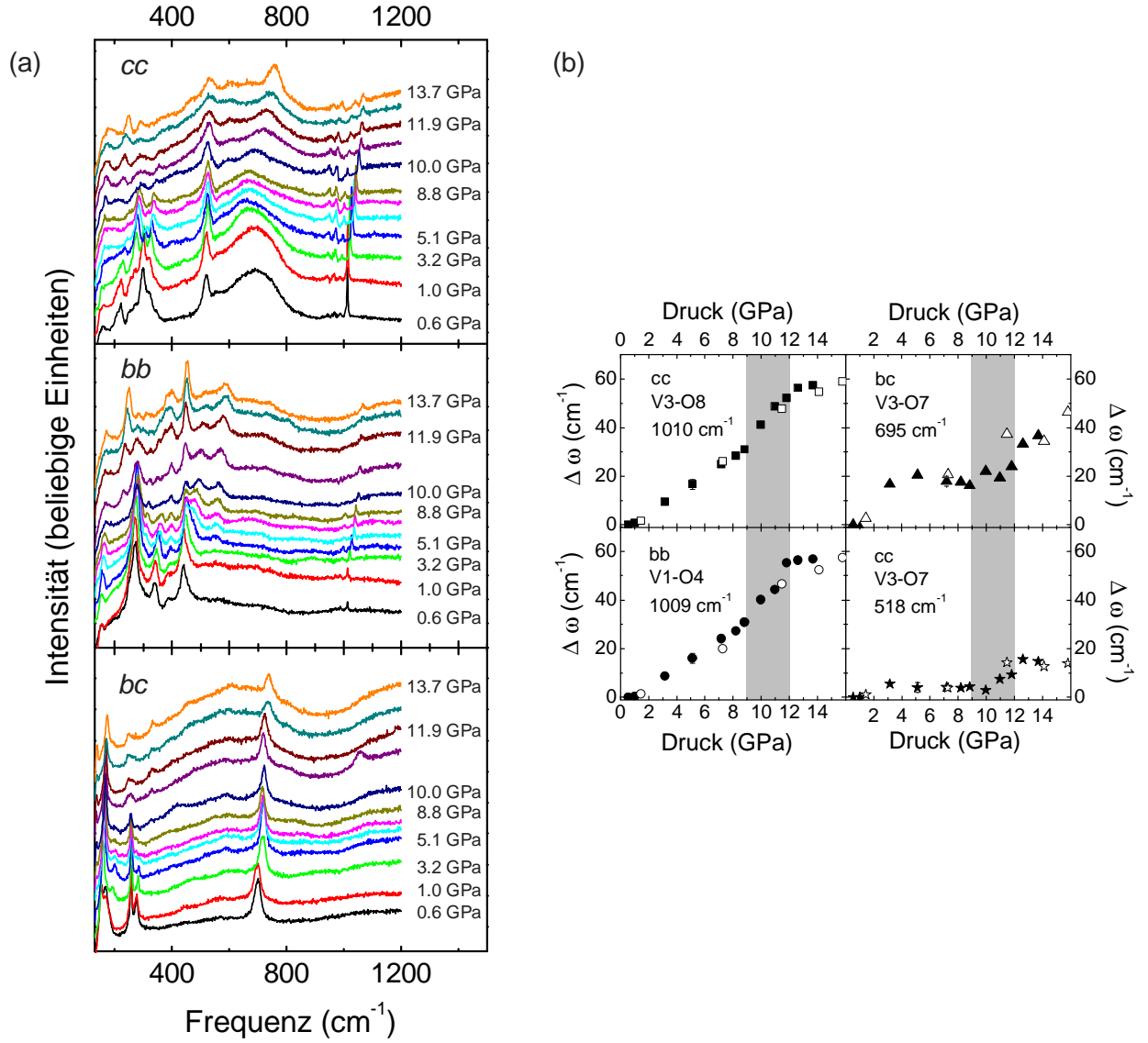
Die gemessenen Ramanspektren bei Umgebungsdruck und Raumtemperatur sind für die Polarisationen  $cc$ ,  $bb$  und  $bc$  in Abb. 5.8 dargestellt. Zur besseren Übersicht wur-



**Abbildung 5.8:** Raumtemperatur Ramanspektren von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  für die Polarisationen *cc*, *bb* und *bc* bei Umgebungsdruck. Zur besseren Übersicht wurden sie in vertikaler Richtung verschoben. Die Frequenzen der Moden wurden durch Fitten der Spektren mit Lorentz-Funktionen ermittelt [114].

den sie in vertikaler Richtung verschoben. Durch das Fitten der Moden mit Lorentz-Funktionen wurden ihre Frequenzen ermittelt. In *cc*-Polarisation werden sieben Moden (219, 247, 298, 433, 518, 554, 1010  $\text{cm}^{-1}$ ) und eine breite Mode bei 702  $\text{cm}^{-1}$  gefunden. Für *bb*-Polarisation sind fünf starke Moden (150, 266, 331, 390, 440, 1009  $\text{cm}^{-1}$ ) zu beobachten. Die gekreuzte *bc*-Polarisation weist fünf Moden (154, 165, 256, 275, 695  $\text{cm}^{-1}$ ) im gemessenen Bereich auf. In Tabelle 5.1 sind die verschiedenen Moden zusammen mit ihrer Zuordnung aufgelistet. Die Zuordnung der Moden erfolgte durch einen Vergleich mit der strukturell verwandten  $\beta\text{-Ca}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ -Verbindung [115]. Wie schon im Fall der  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ -Verbindung, die ein ähnliches Ramanspektrum zeigt [115], diskutiert wurde stammen die Phononmoden unterhalb von 500  $\text{cm}^{-1}$  von Biegeschwingungen, während die Phononmoden bei höheren Frequenzen von Streckschwingungen der V-O-Polyeder und Oktaeder herrühren [116, 117]. Die Moden bei den höchsten Frequenzen (1010 und 1009  $\text{cm}^{-1}$ ), sollten von sehr kurzen Bindungslängen stammen und wurden deshalb den V3-O8- und V1-O4-Streckschwingungen zugeordnet, welche die kürzesten Bindungslängen besitzen. Das Anregungsband bei 702  $\text{cm}^{-1}$  in *cc*-Polarisation ist auch in  $\beta\text{-Ca}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  zu beobachten, wurde aber nicht näher spezifiziert. Der Ursprung des Bandes wird in Kap. 6.1.2 diskutiert.

Die druckabhängigen Raman-Spektren sind in Abb. 5.9(a) dargestellt. Sie sind zur



**Abbildung 5.9:** (a) Druckabhängige Ramanspektren in cc-, bb-, und bc-Polarisation von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . Die Spektren wurden zur besseren Übersicht in vertikaler Richtung verschoben. (b) Phononenfrequenzen als Funktion des angelegten Druckes für einige Ramanmoden bei Raumtemperatur. Die grauen Balken bei 9-12 GPa kennzeichnen den Druckbereich mit den größten Änderungen [114].

besseren Übersicht in vertikaler Richtung verschoben. Aufgrund der Diamantabsorption wird die Intensität stark reduziert und manche Moden sind nicht mehr auflösbar. Durch Anlegen von externem Druck ändern sich die Spektren im gemessenen Druckbereich nicht fundamental. Die meisten Anregungen sind bis zum höchsten Druck sichtbar und die beobachteten Änderungen sind kontinuierlich. Sie bestehen hauptsächlich aus einem Abschwächen oder Verbreitern der Anregungen. Bei genauerer Betrachtung wird festgestellt, dass beinahe alle Moden mit zunehmendem Druck zu höheren Frequenzen schieben und die Frequenzänderung vom Druckbereich abhängt.

In Abb. 5.9(b) sind die Frequenzänderungen der Raman-Moden mit der stärksten Druckabhängigkeit abgebildet. In *cc*-Polarisation werden folgende Änderungen beobachtet: die V3-O8-Mode bei  $1010\text{ cm}^{-1}$  (Streckschwingung) schiebt bis zu einem Druck von 9 GPa linear mit steigendem Druck zu höheren Frequenzen. Um den lineare Druckkoeffizient  $\beta$  zu ermitteln, wurde ein Fit der Phononmodenfrequenzen mit der Gleichung  $\omega(P)=A+\beta \cdot P$  durchgeführt. Der so erhaltene Druckkoeffizient für diese und die andere Moden ist in Tabelle 5.1 eingefügt. Oberhalb 9 GPa wird eine stärkere Frequenzverschiebung mit dem Druck beobachtet, bis bei ca. 12 GPa eine Sättigung einsetzt. Im Gegensatz dazu schiebt die V3-O7-Mode ( $695\text{ cm}^{-1}$ ) bis ungefähr 10 GPa kaum. Zwischen 10 GPa und 12 GPa schiebt die Mode zu höheren Frequenzen, oberhalb 12 GPa ist ihre Frequenz mit zunehmendem Druck nahezu unverändert. Außerdem tritt oberhalb 9 GPa eine neue Raman-Mode bei  $230\text{ cm}^{-1}$  auf. Sie schiebt mit steigendem Druck zu höheren Frequenzen. Die Intensität des breiten Bandes bei  $702\text{ cm}^{-1}$  nimmt mit zunehmendem Druck ab und die Mode entwickelt sich zu einem schmalen *Peak*, für den höchsten Druck liegt er bei  $758\text{ cm}^{-1}$ .

In *bb*-Polarisation zeigen die Frequenzen der stärksten Moden bei 266 und  $440\text{ cm}^{-1}$  keine starke Druckabhängigkeit. Unterhalb 9 GPa schieben sie nur wenig zu höheren Frequenzen und oberhalb 9 GPa ist ihre Position nahezu druckunabhängig. Die Frequenz der V1-O4-Streckschwingungsmode ( $1009\text{ cm}^{-1}$ ) steigt linear mit zunehmendem Druck an und bleibt oberhalb 12 GPa konstant. Die Mode bei  $266\text{ cm}^{-1}$  wird oberhalb 9 GPa abgeschwächt. Eine weitere Änderung, die oberhalb 9 GPa beobachtet wird, ist das Auftreten einer Raman Mode bei  $230\text{ cm}^{-1}$ , deren Intensität mit steigendem Druck zunimmt. Des Weiteren treten oberhalb 5 GPa zwei neue Moden bei 500 und  $550\text{ cm}^{-1}$  auf, die mit steigendem Druck zu höheren Frequenzen schieben.

Entlang der *bc*-Polarisation besitzt die V3-O7 Mode ( $518\text{ cm}^{-1}$ ) die stärkste Druckabhängigkeit. Nachdem sie zu Beginn etwas zu höheren Frequenzen schiebt, ist sie nahezu druckunabhängig bis 12 GPa, oberhalb 12 GPa schiebt sie dann weiter zu höheren Fre-

quenzen. Außerdem tritt oberhalb 9 GPa eine schwache druckunabhängige Mode bei  $330\text{ cm}^{-1}$  auf.

Zusammenfassend treten im Ramanspektrum die stärksten Änderungen für die unterschiedlichen Polarisationsrichtungen zwischen 9 GPa und 12 GPa auf. Alle beobachteten Änderungen sind bei Verringerung des Druckes reversibel.

**Tabelle 5.1:** Raumtemperatur Raman-Moden von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  mit ihren Druckkoeffizienten, diese wurden aus dem Fit der Frequenzen mit  $\omega(P) = A + \beta \cdot P$  erhalten, sowie der Zuordnung der Moden. Moden die mit einem Stern gekennzeichnet sind, treten oberhalb 5 GPa auf, Moden mit einem Kreuz verschwinden im Druckbereich von 9 - 12 GPa.

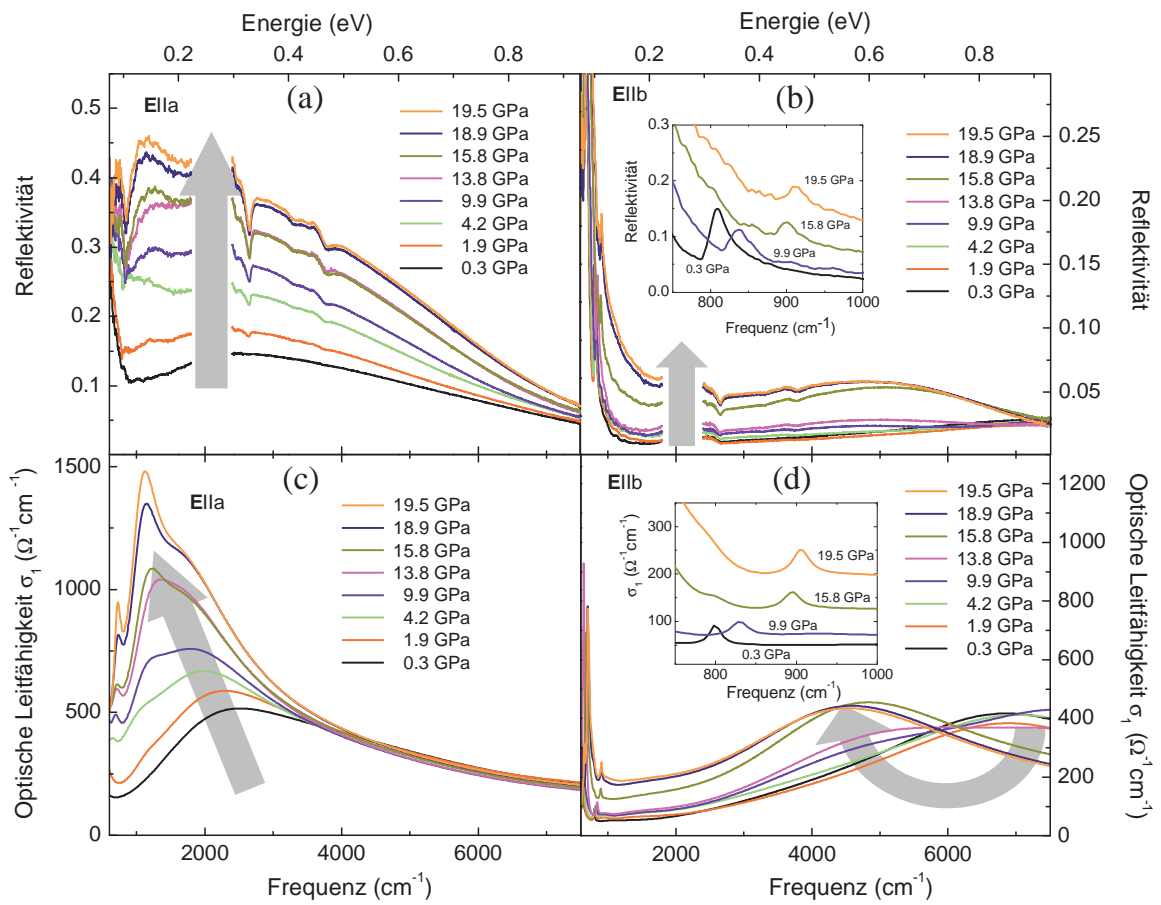
Geometrie	Frequenz $\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\beta$ für $P \leq 9\text{ GPa}$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )	$\beta$ für $9\text{ GPa} < P \leq 12\text{ GPa}$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )	$\beta$ für $P > 12\text{ GPa}$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )	Zuordnung
cc	230*		6.5	6.5	V3-O7 c-Achse Streckung V3-O8 Streckung
	298 <sup>†</sup>	2.5			
	518	0.3	4.5	-0.8	
	1010	3.8	6.0	0.6	
bb	230*				V2-O1-V2 Biegung
	266	1.4	0.2	0.2	
	331 <sup>†</sup>	2.8			
	390	0.1	0.1	0.1	
	440	1.7	-1.9	1.4	
	500*				
	550*				V1-O4 Biegung
	1009	3.7	7.7	0.7	
bc	138*				V3-O7 b-Achse Streckung
	154	1.2	1.2	1.2	
	165				
	256	0.1	0.1	0.1	
	275 <sup>†</sup>	1.8			
	330*				
	695	0.5	1.9	-0.6	



## 5.2 $\text{LaTiO}_{3,41}$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Druckverhalten von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  mittels FTIR-Spektroskopie unter Druck im MIR-Bereich ( $600\text{ cm}^{-1}$  -  $7500\text{ cm}^{-1}$ ) und FIR-Bereich ( $300\text{ cm}^{-1}$  -  $700\text{ cm}^{-1}$ ) untersucht. Es wurde dabei ein Druckbereich von 0,3 GPa bis 19,5 GPa im MIR-Bereich und von 0,95 GPa bis 18,9 GPa im FIR-Bereich abgedeckt.

### 5.2.1 Reflexionsmessungen im MIR-Bereich



**Abbildung 5.10:** (a)  $E||a$  Reflektivitätsspektren von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  bei Raumtemperatur für ausgewählte Drücke. (b)  $E||b$  Reflektivitätsspektren von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  bei Raumtemperatur. Der Inset zeigt für ausgewählte Drücke die Phononanregung bei ca.  $800\text{ cm}^{-1}$ . (c) Optische Leitfähigkeit von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  im MIR-Bereich bei Raumtemperatur für ausgewählte Drücke in  $E||a$  und (d) in  $E||b$ . Der Inset zeigt die Phononanregung bei ca.  $800\text{ cm}^{-1}$ . Die grauen Pfeile deuten die Änderungen der Reflektivität und optischen Leitfähigkeit mit steigendem Druck an [118].

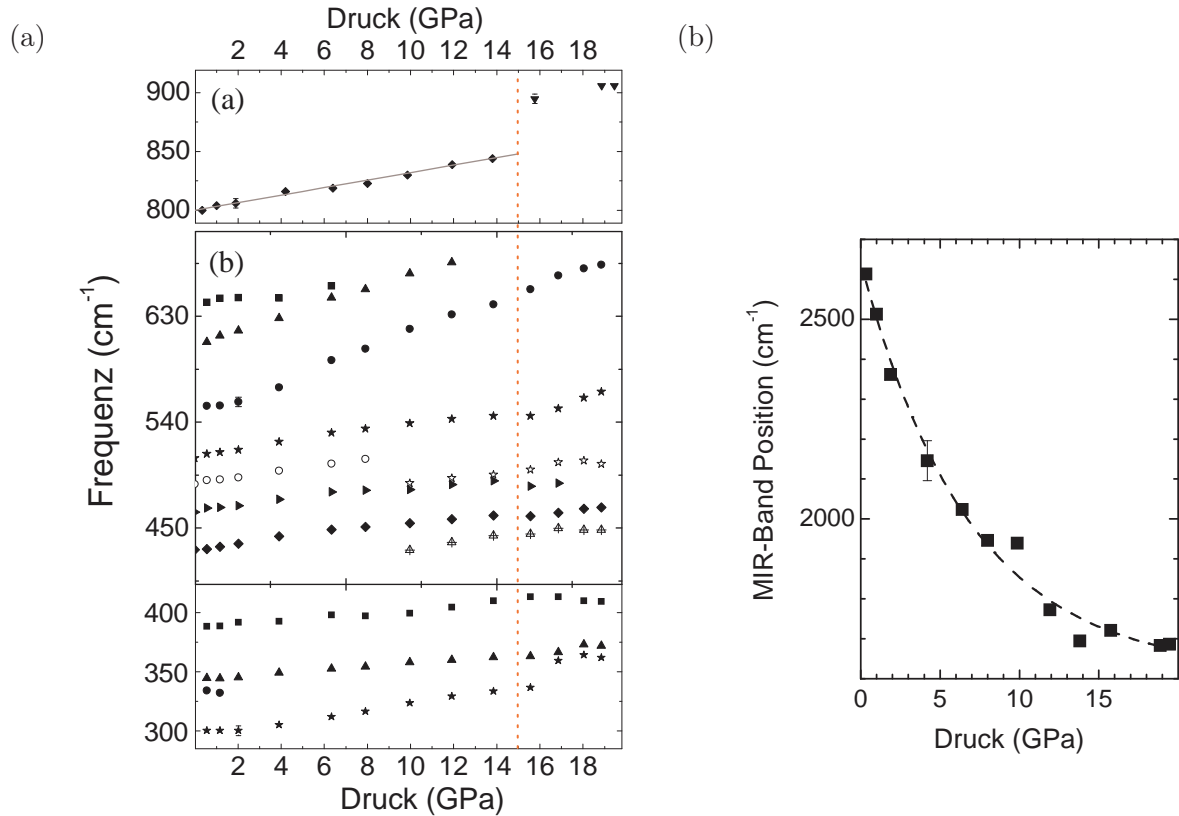
In Abb. 5.10 sind die Reflexionsspektren  $R_{sd}$  der Probe bezüglich des Diamanten für ausgewählte Drücke im MIR-Bereich entlang der a- und b-Richtung sowie die dazugehörige optische Leitfähigkeit dargestellt. Der Frequenzbereich um  $2000\text{ cm}^{-1}$  wurde aufgrund der vom Diamant stammenden Artefakte aus den experimentellen Spektren ausgeschnitten (siehe Kap. 3.3.1).

Ähnlich wie bei  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ , wird beim niedrigsten Druck auch in  $\text{LaTiO}_{3,41}$  der MIR-Bereich entlang der leitfähigen a-Achse ( $\mathbf{E}||\mathbf{a}$ ) durch ein breites Anregungsband (MIR-Band) dominiert (siehe Abb. 5.10(a) und (c)). Der Ansatz einer Phononanregung, die im FIR-Bereich liegt, ist bei niedrigen Frequenzen zu sehen.

Entlang der isolierenden Richtung  $\mathbf{E}||\mathbf{b}$  wird eine Phononmode bei ca.  $800\text{ cm}^{-1}$  sowie der Ansatz weiterer Phononenanregungen, die im FIR-Bereich liegen, beobachtet. Ein schwaches Anregungsband tritt bei ca.  $7000\text{ cm}^{-1}$  auf.

Mit steigendem Druck treten in  $\text{LaTiO}_{3,41}$  (siehe Abb. 5.10) folgende Änderungen auf. Die Reflektivität in  $\mathbf{E}||\mathbf{a}$  steigt kontinuierlich über den ganzen Frequenzbereich im gemessenen Druckbereich an, während die Reflektivität in  $\mathbf{E}||\mathbf{b}$  im gesamten Frequenzbereich bis zu einem Druck von ca. 15 GPa nahezu unverändert bleibt. Erst oberhalb 15 GPa setzt ein drastischer Anstieg ein. Wie aus der optischen Leitfähigkeit für  $\mathbf{E}||\mathbf{a}$  (leitende Richtung) ersichtlich ist (Abb. 5.10(c)), schiebt das MIR-Band mit steigendem Druck zu niedrigeren Frequenzen und seine Oszillatorstärke nimmt zu. Aus dem Drude-Lorentz-Fit wurde das MIR-Band extrahiert und für die Bestimmung der Position wurde, wie in bei  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ , die erste Ableitung gebildet. Die Position des MIR-Bandes ist in Abb. 5.11(b) als Funktion des Drucks aufgetragen. Das MIR-Band ist von relativ schmalen *Peaks* bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  überlagert. Die Oszillatorstärke dieser *Peaks* nimmt oberhalb 15 GPa deutlich zu.

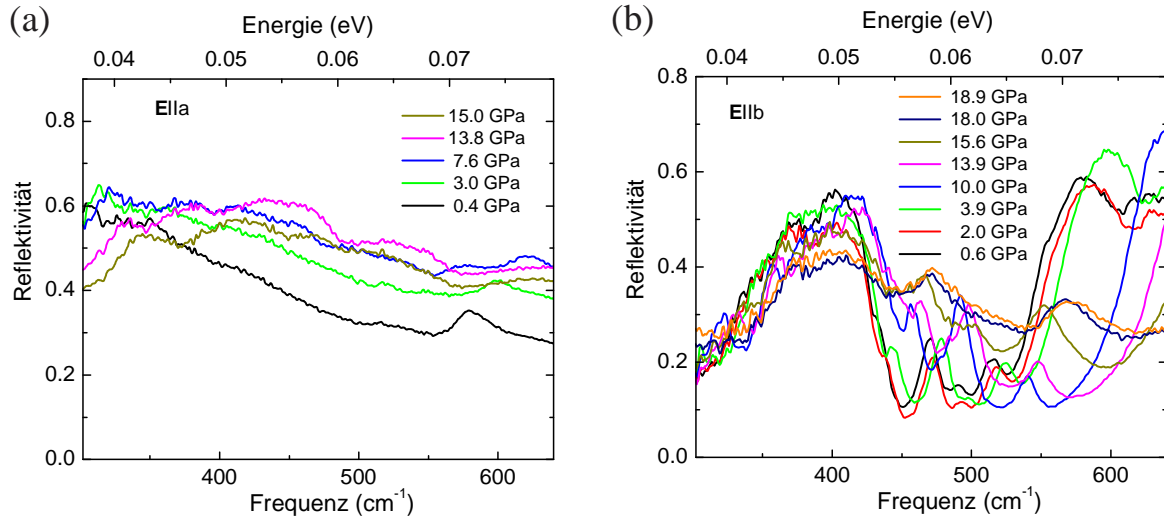
In der optischen Leitfähigkeit  $\sigma_1$  für  $\mathbf{E}||\mathbf{b}$  werden kaum Veränderungen bis 10 GPa beobachtet (siehe Abb. 5.10(d)). Ab 10 GPa setzen kontinuierliche Änderungen ein. So verliert mit steigendem Druck das Absorptionsband, welches für den niedrigsten Druck bei ca.  $7000\text{ cm}^{-1}$  liegt, an Oszillatorstärke und das spektrale Gewicht wandert in den Frequenzbereich zwischen  $4000\text{ cm}^{-1}$  und  $5000\text{ cm}^{-1}$ . Eine massive Umverteilung des spektralen Gewichts in diesem Bereich findet zwischen 14 GPa und 16 GPa statt. Des Weiteren steigt oberhalb 15 GPa die optische Leitfähigkeit auch bei niedrigen Frequenzen unterhalb  $2000\text{ cm}^{-1}$  signifikant an (siehe Inset Abb. 5.10(d)). Es ist aber zu beachten, dass trotz des Anstiegs der optischen Leitfähigkeit in  $\mathbf{E}||\mathbf{c}$  die bei Umgebungsdruck vorhandene starke Anisotropie der beiden Richtungen bis zum höchsten gemessenen Druck erhalten bleibt. Die bei  $800\text{ cm}^{-1}$  liegende Phononmode schiebt mit steigendem Druck



**Abbildung 5.11:** (a) MIR- und FIR-Phononenfrequenzen als Funktion des Drucks in  $\mathbf{E}||b$ . Oberhalb 15 GPa ändern einige Phononmoden ihre Druckabhängigkeit dies ist durch eine gestrichelte Linie markiert. Die Phononmode im MIR-Bereich konnte bis 15 GPa linear angefittet werden (graue Linie) (b) Die Position des MIR-Bandes von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  als Funktion des Drucks. Die gestrichelte Linie dient zur Verdeutlichung des Druckverlaufs.

zu höheren Frequenzen. In Abb. 5.11(a) ist die aus dem Drude-Lorentz-Fit ermittelte Frequenz der Phononmode in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Bis zu einem Druck von 15 GPa schiebt die Mode linear mit einem Druckkoeffizient von  $3,2 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ . Bei ungefähr 15 GPa tritt ein Sprung in der Phononenfrequenz auf.

Bei Verringerung des Drucks sind die druckabhängigen Tendenzen, wie die ansteigende Reflektivität in  $\mathbf{E}||a$ , die abrupte Änderung der Phononenfrequenz für  $\mathbf{E}||b$  und die Umverteilung des spektralen Gewichts bei höheren Frequenzen, reversibel.



**Abbildung 5.12:** FIR Reflektivitätsspektren von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  bei Raumtemperatur für ausgewählte Drücke (a) in  $\mathbf{E}||\mathbf{a}$  und (b) in  $\mathbf{E}||\mathbf{b}$ . Die sinusartigen Modulationen in  $\mathbf{E}||\mathbf{a}$  kommen vermutlich von Mehrfachreflexionen innerhalb der Probenkammer.

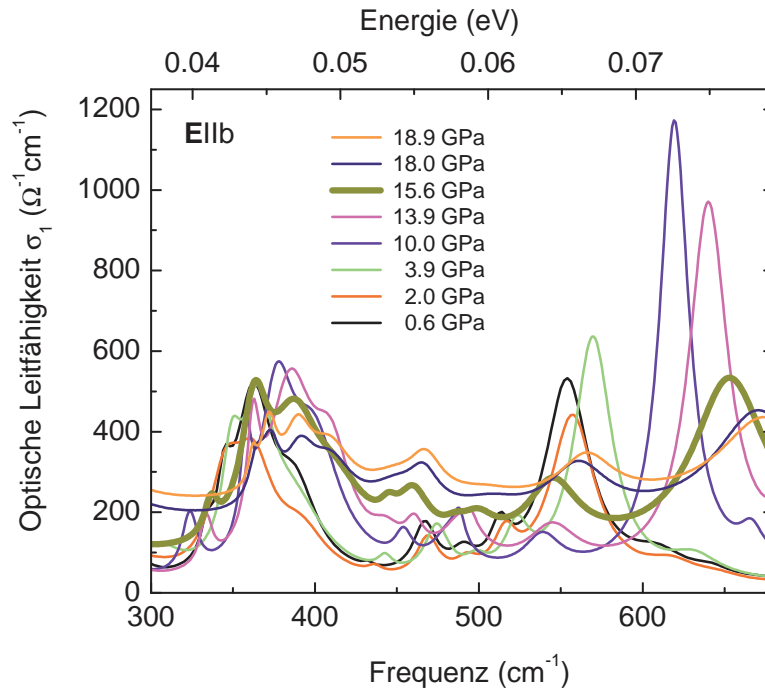
### 5.2.2 Reflexionsmessungen im FIR-Bereich

In Abb. 5.12 sind die Reflektivitätsspektren für  $\mathbf{E}||\mathbf{a}$  und  $\mathbf{E}||\mathbf{b}$  für einige Drücke im FIR-Bereich abgebildet. Der niedrigste Druck zeigt alle Phononenanregungen, die im FIR-Bereich erwartet werden, und ihre Frequenzen liegen bei den erwarteten Werten. Allerdings ist ihre Stärke vor allem zu niedrigen Frequenzen hin abgeschwächt und es wird eine Verbreiterung der Phononenanregungen beobachtet.

Die Reflektivitätsspektren in  $\mathbf{E}||\mathbf{a}$  (Kettenrichtung) wurden, wie in Kap. 3.3.7 erläutert, korrigiert. Entlang der Kettenrichtung (siehe Abb. 5.12(a)) steigt die Reflektivität im FIR-Bereich kontinuierlich bei einer Erhöhung des Druckes an. Bei hohen Drücken überlagern, auf Grund der Messkonfiguration, wie in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  schon beobachtet, sinusartige Modulationen die Spektren und sie konnten nicht ausgewertet werden.

Wie in Abb. 5.12(b) zu sehen ist, steigt auch im FIR-Bereich die Reflektivität senkrecht zur Kettenrichtung ( $\mathbf{E}||\mathbf{b}$ ) oberhalb 15 GPa stark an und die Oszillatorstärke der Phononenanregungen nimmt ab. In der optischen Leitfähigkeit, welche aus dem Drude-Lorentz-Fit berechnet wurde, ist dieser Effekt sehr deutlich zu erkennen. Die Spektren für  $\mathbf{E}||\mathbf{b}$  sind in Abb. 5.13 zu sehen.

In Abb. 5.11(b) sind die Phononenfrequenzen als Funktion des Drucks dargestellt, zum einen für den Bereich unterhalb  $400\text{ cm}^{-1}$  in dem die Oktaeder-Biegeschwingungen

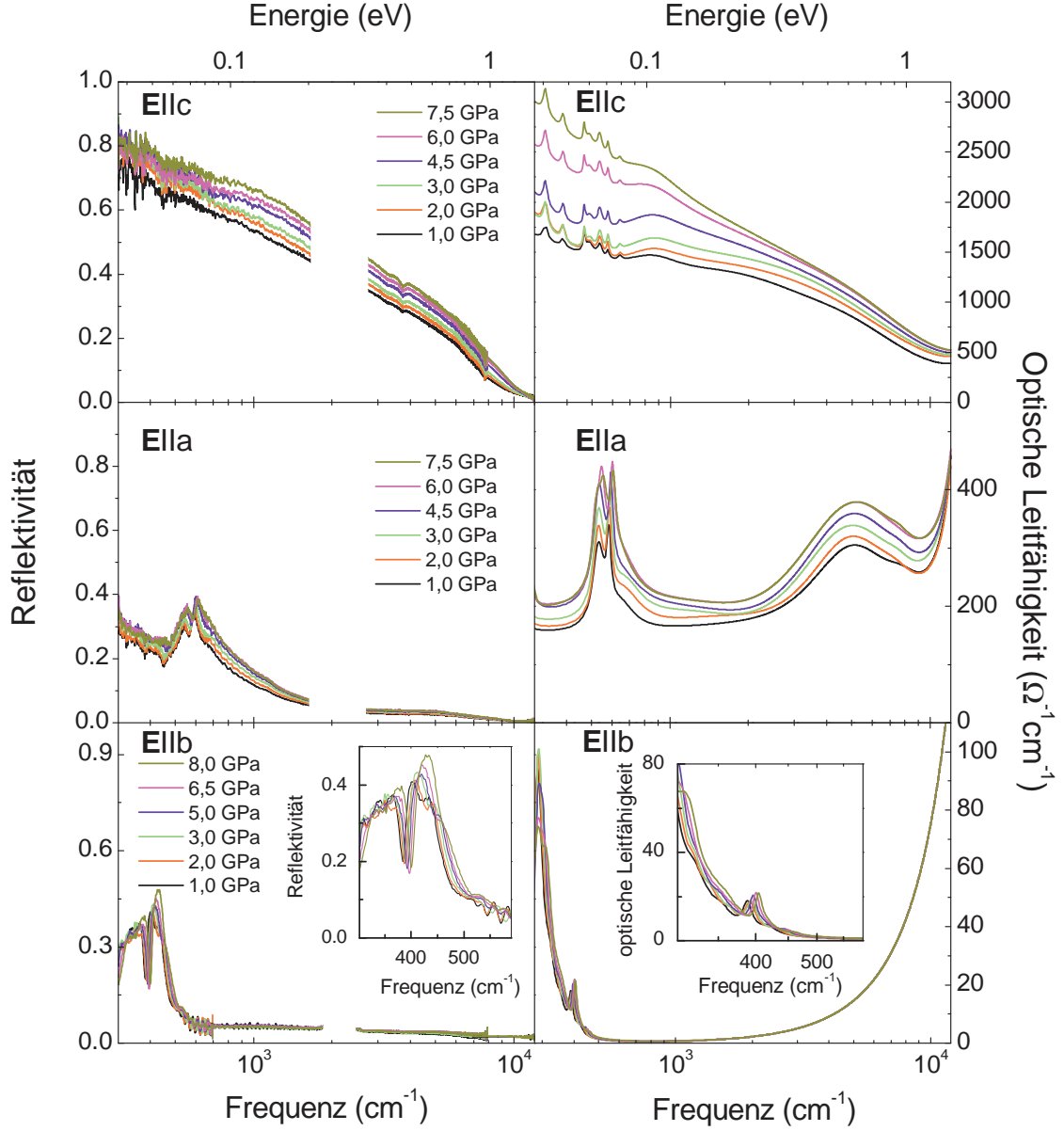


**Abbildung 5.13:** *Optische Leitfähigkeit entlang  $\mathbf{E}||b$  im FIR-Bereich. Der Druck bei dem ein Anstieg der optischen Leitfähigkeit auftritt, ist fett gedruckt.*

auftreten und zum andern oberhalb  $400\text{ cm}^{-1}$ , dort werden Streckschwingungen beobachtet. Die Phononenanregungen im FIR-Bereich schieben bis ca. 15 GPa kontinuierlich mit steigendem Druck zu höheren Frequenzen. Oberhalb 15 GPa wird eine Anomalie in der Frequenzverschiebung mit steigendem Druck beobachtet. So schieben einige der Moden stärker zu höheren Frequenzen, während bei anderen Moden eine Verschiebung zu niedrigen Frequenzen beobachtet wird. Oberhalb 9 GPa treten neue Phononenanregungen bei  $475\text{ cm}^{-1}$  und  $425\text{ cm}^{-1}$  auf. Vermutlich sind diese Phononenanregungen bei Umgebungsdruck sehr schwach und mit steigendem Druck nimmt ihre Oszillatorstärke zu, so werden sie erst oberhalb 9 GPa beobachtet.

Zusammenfassend wird im FIR-Bereich oberhalb 15 GPa ein starker Anstieg der optischen Leitfähigkeit entlang  $\mathbf{E}||b$ , sowie eine Änderung der Druckabhängigkeit der Phononenfrequenzen beobachtet. Bei Verringerung des Drucks sind die druckabhängigen Änderungen reversibel.

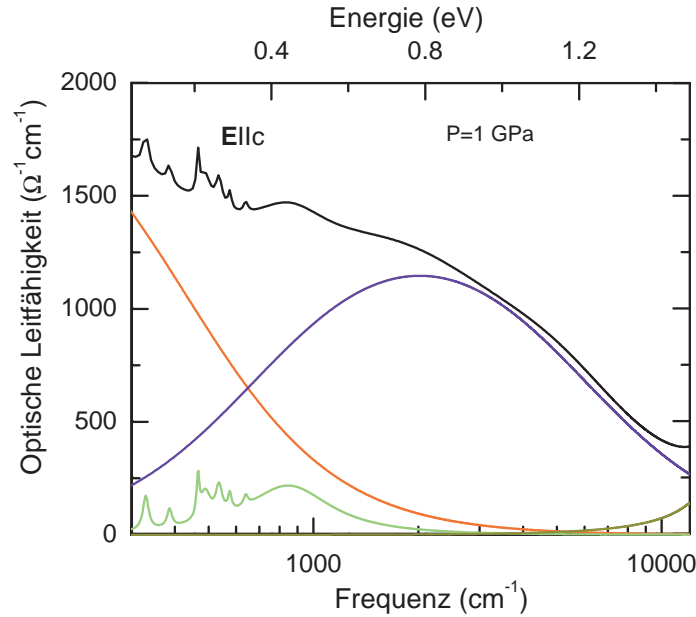
### 5.3 $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$



**Abbildung 5.14:** Reflektivitätsspektren von  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  bei Raumtemperatur entlang der drei Raumrichtungen, sowie die aus dem Drude-Lorentz-Fit erhaltene optische Leitfähigkeit.

Für die  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung konnte im Rahmen dieser Arbeit ein breiter Messbereich vom FIR-Bereich bis zum NIR-Bereich abgedeckt werden. Es wurden zwei unterschiedliche DAC's für die Messungen verwendet. Die Messungen im FIR-Bereich wurden mit der DAC von EasyLab durchgeführt. Sie besitzt größere Diamanten und es konnte nur bis zu einem Druck von 7,5 GPa bzw. 8 GPa gemessen werden. Für die Messungen im MIR- und NIR-Bereich wurde die von Syassen und Holzapfel entwickelte Zelle verwendet. Sie besitzt Diamanten mit kleinerem Durchmesser und es wurden Drücke bis zu 15 GPa erreicht. Die Probengröße für den MIR- und NIR-Bereich lag bei ca.  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$  und für den FIR-Bereich bei ca.  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ .

Die druckabhängigen Reflektivitätsspektren für die Polarisationsrichtungen  $\mathbf{E}||c$ ,  $\mathbf{E}||a$  und  $\mathbf{E}||b$  sowie die aus dem Drude-Lorentz-Fit erhaltene optische Leitfähigkeit sind in Abb. 5.14 gezeigt. In den Reflektivitätsspektren ist der Frequenzbereich um  $2000 \text{ cm}^{-1}$  ausgeblendet worden, da in diesem Bereich Artefakte durch Multiphonon-Absorptionen des Diamanten entstehen (siehe Kap. 3.3.1). Hier werden die korrigierten Spektren gezeigt, die gemessenen Spektren und die berechneten Korrekturfunktionen sind im Anhang (A.3 und A.4) zu finden. In den Reflexionsspektren wie auch in der optischen



**Abbildung 5.15:** Optische Leitfähigkeit von  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  bei Raumtemperatur für  $\mathbf{E}||c$ , sowie die aus dem Drude-Lorentz-Fit erhaltene Beiträge zur optischen Leitfähigkeit.

Leitfähigkeit zeigt sich das elektronisch anisotrope Verhalten der  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -

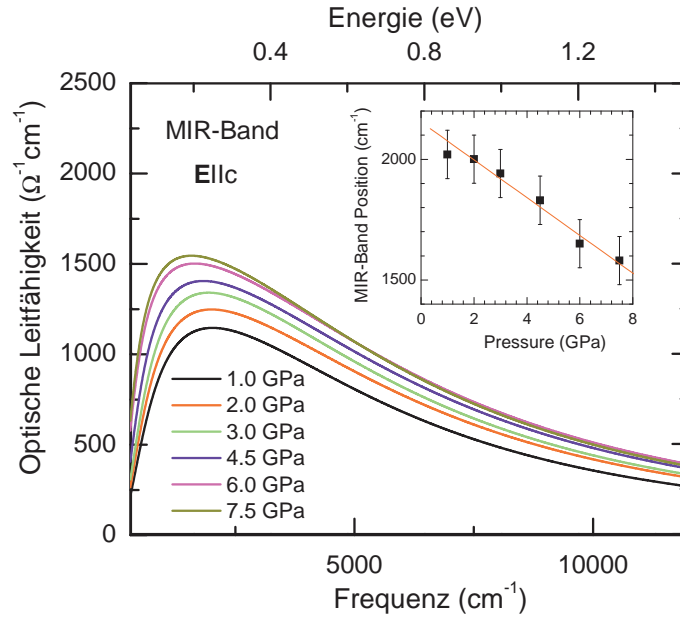
Verbindung. So zeigt sich beim niedrigsten Druck, dass in  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$  eine hohe Reflektivität vorhanden ist. Auch in  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{a}$  ist noch eine relativ hohe Reflektivität zu beobachten. In  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{b}$  zeigt sich dagegen ein typisch isolierendes Verhalten mit einer niedrigen Reflektivität im FIR-NIR-Bereich und starken Phononanregungen im FIR-Bereich. Die Phononmoden im FIR-Bereich sowohl in  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{a}$  wie auch  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{b}$  sind im Vergleich zu den erwarteten Intensitäten aus den Messungen an der freistehenden Probe abgeschwächt und verbreitert. Solch ein Verhalten wurde auch in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  beobachtet.

Mit steigendem Druck bis 7,5 GPa bleibt die Anisotropie in der Reflektivität erhalten. Entlang der c-Achse steigt die Reflektivität bis 7,5 GPa kontinuierlich mit steigendem Druck an. Auch für  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{a}$  wird ein kontinuierlicher Anstieg der Reflektivität bis 7,5 GPa beobachtet. Er ist jedoch nicht so stark wie entlang der c-Richtung. In der isolierenden Richtung  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{b}$  bleibt die Reflektivität mit steigendem Druck konstant.

Für den niedrigsten Druck ist in Abb. 5.15 die optischen Leitfähigkeit mit ihren Beiträgen entlang der Leiterichtung gezeigt. Es ist deutlich die hohe Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen, die durch einen Drude-Term beschrieben wird, zu sehen. Einige Phononanregungen überlagern den Drude-Term. Außerdem wird ein breites Anregungsband bei ca.  $2020\text{ cm}^{-1}$  (MIR-Band), sowie ein kleiner Beitrag eines Anregungsbandes, das bei höheren Frequenzen auftritt, beobachtet. Entlang  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{a}$  tritt, wie in Abb. 5.14 zu sehen eine endliche Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen auf. Des Weiteren wird in der optischen Leitfähigkeit ein Anregungsband bei ca.  $5000\text{ cm}^{-1}$  und der Ansatz eines weiteren Anregungsbandes, welches bei höheren Frequenzen liegt, beobachtet. Für  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{b}$  treten im FIR-Bereich starke Phononanregungen auf und oberhalb  $2000\text{ cm}^{-1}$  ist der Ansatz eines Anregungsbandes, das bei höheren Frequenzen liegt, zu erkennen. Der FIR-Bereich ist im Inset von Abb. 5.14 zu sehen.

Unter Druck steigt die optische Leitfähigkeit in  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$  vor allem unterhalb  $1000\text{ cm}^{-1}$  an. Aus dem Drude-Lorentz-Fit wurde das MIR-Band extrahiert und ist in Abb. 5.16 gezeigt. Zur Bestimmung der Position des MIR-Bandes diente die erste Ableitung. Die Position des MIR-Bandes als Funktion des Drucks ist im Inset von Abb. 5.16 zu sehen. Mit steigendem Druck schiebt das MIR-Band tendenziell zu niedrigeren Frequenzen und das spektrale Gewicht steigt an. In  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{a}$  wird beobachtet, dass sich die optische Leitfähigkeit gleichmäßig über den gesamten Frequenzbereich erhöht. Die Phononmoden entlang  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{a}$  schieben mit steigendem Druck zu höheren Frequenzen. Die Frequenz der Phononmoden als Funktion des Drucks ist in Abb. 5.17(a) dargestellt. Es wird beobachtet, dass die Verschiebung der Phononmoden zu höheren Frequenzen kontinuierlich mit steigendem Druck verläuft. Die Phononmode bei ca.  $520\text{ cm}^{-1}$  spaltet oberhalb 4,5 GPa auf.



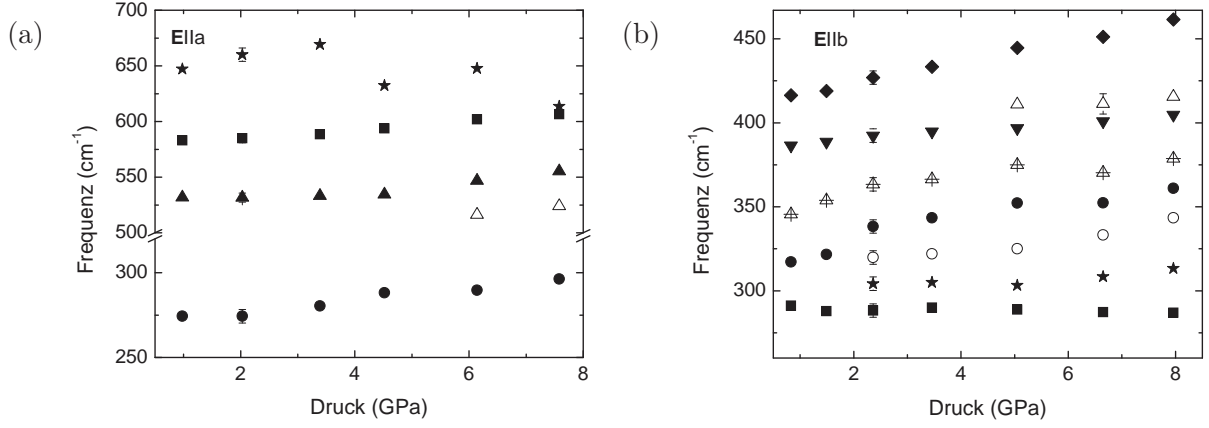


**Abbildung 5.16:** Das aus dem Drude-Lorentz-Fit extrahierte MIR-Band für verschiedene Drücke. Inset: Hier ist die Position des MIR-Bandes als Funktion des Drucks aufgetragen.

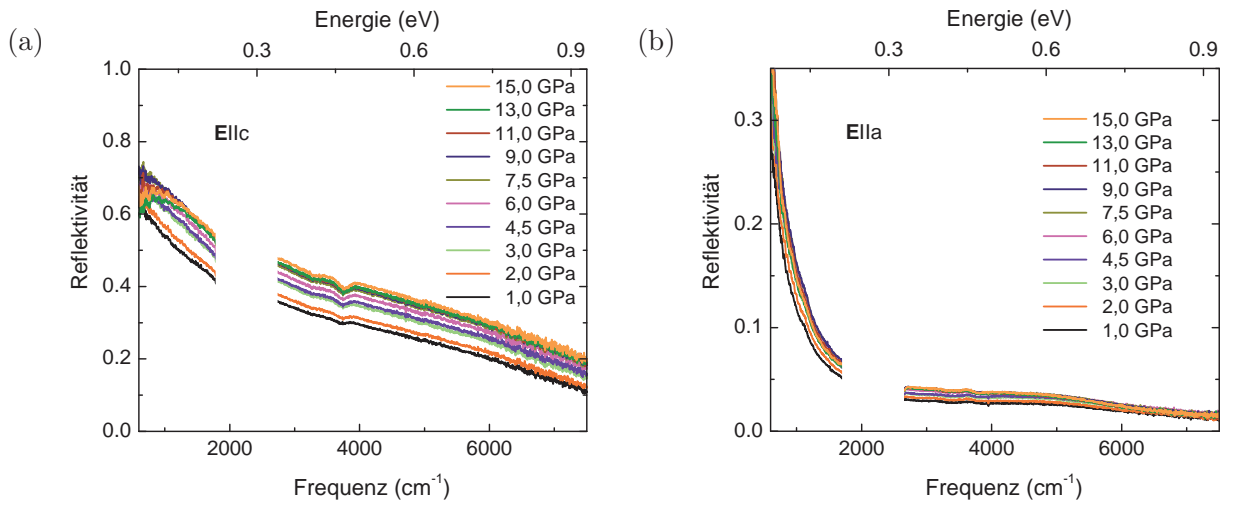
Für  $\mathbf{E}||\mathbf{b}$  ist die Reflektivität im MIR-NIR-Bereich über den gemessenen Druckbereich konstant (siehe Inset Abb. 5.14). Aus den Drude-Lorentz-Fits wurden die Phononenfrequenzen als Funktion des Drucks extrahiert und sind in Abb. 5.17(b) aufgetragen. Die Phononenanregungen entlang der  $\mathbf{b}$ -Richtung schieben mit steigendem Druck zu höheren Frequenzen und es tritt keine Anomalie im Druckverhalten der Phononenfrequenzen im gemessenen Druckbereich bis 8,0 GPa auf. Bei ca.  $300\text{ cm}^{-1}$ ,  $340\text{ cm}^{-1}$  und  $400\text{ cm}^{-1}$  werden schwache Moden bei Drücken oberhalb 2 GPa beobachtet, die mit steigendem Druck zu höheren Frequenzen schieben.

Zusätzliche Informationen über das Druckverhalten von  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  wurden im MIR-Bereich für  $\mathbf{E}||\mathbf{c}$  und  $\mathbf{E}||\mathbf{a}$  erhalten. Hier konnten kleinere Proben für die Messung verwendet und somit höhere Drücken bis 15 GPa erreicht werden. Die Reflektivitätsspektren sind in Abb. 5.18 (a) und (b) zu sehen. Hier zeigt sich, dass die Reflektivität sowohl in  $\mathbf{E}||\mathbf{c}$  wie auch in  $\mathbf{E}||\mathbf{a}$  oberhalb 9 GPa nicht mehr weiter ansteigt, sondern es zu einer Sättigung kommt.

Bei Verringerung des Drucks sind die Änderungen, wie ansteigende Reflektivität und die Verschiebung der Phononenanregungen, in den drei Raumrichtungen reversibel.



**Abbildung 5.17:** Phononenfrequenzen für (a)  $E||a$  und (b)  $E||b$  in Abhängigkeit des Drucks. Sie wurden aus Drude-Lorentz-Fits der Spektren ermittelt.



**Abbildung 5.18:** Reflektivitätsspektren von  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  im MIR-Bereich für einige Drücke bis 15 GPa bei Raumtemperatur (a) in  $E||c$  und (b) in  $E||a$ .

## 6 Diskussion

Die Systeme  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  besitzen ein sehr ähnliches IR-Spektrum entlang der leitenden Richtung bei Umgebungsdruck, mit gut separiertem MIR-Band und ähnlicher optischen Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen (siehe Abb. 4.14 in Kapitel 4.4). Ganz im Gegensatz zu  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , hier ist entlang der leitenden Richtung eine hohe optische Leitfähigkeit bei Umgebungsdruck vorhanden und das MIR-Band ist nicht vom Drudeterm separiert. Aus diesem Grund ist die Diskussion in zwei Unterkapitel unterteilt. Kapitel 6.1 befasst sich mit den Systemen  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$ , und es wird erst der Frage nachgegangen, ob polaronische Ladungsträger in diesen Systemen eine Rolle spielen. Danach werden materialspezifische Druckänderungen der einzelnen Systeme diskutiert. Ein wichtiger Aspekt ist hierbei die Frage, ob ein dimensionaler Übergang unter Druck stattfindet. In Kapitel 6.2 werden die Ergebnisse der  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung diskutiert. Es wird die druckabhängige Änderung der Ladungsträgerkonzentration auf den Leitern berechnet, die Druckabhängigkeit des MIR-Bandes diskutiert und der Fragen nachgegangen ob ein dimensionaler Übergang in  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  unter Druck auftritt.

### 6.1 Druckinduzierte Phänomene in $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ und $\text{LaTiO}_{3,41}$

#### 6.1.1 Polaronische Ladungsträger in $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ und $\text{LaTiO}_{3,41}$ ?

In temperaturabhängigen IR-Messungen wurde in der optischen Leitfähigkeit eine starke Anregung im MIR-Bereich entlang der leitenden Richtung in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  beobachtet [6, 5]. In diesen Messungen wurde gesehen, dass das MIR-Band beider Materialien bei Verringerung der Temperatur zu niedrigeren Frequenzen schiebt. Das ähnliche Temperaturverhalten des MIR-Bands in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  lässt

auf einen gemeinsamen Ursprung schließen. Anhand der Temperaturabhängigkeit wurde eine Interpretation aufgrund von polaronischen Ladungsträgern favorisiert [6, 5]. Ein Ziel der druckabhängigen IR-Messung von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  war eine Verifizierung dieser Interpretation.

In den druckabhängigen IR-Messungen wurde gesehen, dass das MIR-Band sowohl in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  wie auch in  $\text{LaTiO}_{3,41}$  eine starke Druckabhängigkeit aufweist (siehe Abb. 5.2 und 5.10(c)). Für beide Bänder wird beobachtet, dass das MIR-Band mit steigendem Druck zu niedrigeren Frequenzen schiebt und das spektrale Gewicht zunimmt. Für  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  ändert sich das Druckverhalten des MIR-Bandes bei 12 GPa grundsätzlich (Abb. 5.2). Es schiebt zu höheren Frequenzen und das spektrale Gewicht nimmt ab. Die Änderung des Druckverhaltens ist mit dem Auftreten neuer Infrarot-Moden gekoppelt. Dies könnte auf eine strukturelle Änderung hindeuten und wird in Kap. 6.1.2 diskutiert.

Im Folgenden soll anhand des Druckverhaltens der MIR-Bänder in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  deren Ursprung diskutiert werden. Für die Interpretation des MIR-Bandes sind verschiedene Möglichkeiten vorhanden: Ladungstransfer-Anregungen, d-d-Anregungen, Anregungen im Rahmen des Hubbard-Modells und polaronischen Anregungen. Die Grundlagen der möglichen Interpretationen wurden in Kap. 2.2 behandelt.

### Ladungstransfer-Anregungen

In Übergangsmetalloxiden treten Ladungstransfer-Übergänge aufgrund von Anregungen der Elektronen aus den O-2p-artigen Bänder in die metallischen d-Bänder auf. In der Regel entstehen aufgrund dieser Anregungen starke Absorptionsbänder im IR-Spektrum.

In  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  wurden Ladungstransfer-Anregungen zwischen den 2p-3d-Zuständen bei ca. 3 eV gefunden [6, 88]. Auch in den seltenen-Erden-Titanaten wurden in der optischen Leitfähigkeit Anregungsbänder aufgrund von 2p-3d-Übergängen bei ca. 4 eV gefunden [119, 120]. Damit liegen die Ladungstransfer-Anregungen der beiden Materialien bei viel höheren Energien als das MIR-Band ( $\approx 0,4$  eV). In neuen Cluster-Annäherungs-Rechnungen wurde aber gesehen, dass Ladungstransfer-Anregungen im Fall der Titanate auch bei niedrigeren Frequenzen auftreten können [37]. Es wäre also möglich, dass die MIR-Bänder aufgrund von Ladungstransfer-Anregungen entstehen. Allerdings wird eine starke Druck- und Temperaturabhängigkeit des MIR-Bandes in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  beobachtet [113, 5, 118, 6] und eine Interpretation aufgrund von Ladungstransfer-Anregungen erscheint unwahrscheinlich.

## Orbitale Anregungen

Eine weitere Interpretationsmöglichkeit der Anregungen im MIR-Bereich sind d-d-Übergänge. So wurde in  $\text{LaTiO}_{3,0}$  ein schwaches Anregungsband bei 0,3 eV gefunden und Phononen-induzierten d-d-Übergängen zugeordnet [40]. Bei diesen Anregungen handelt es sich um IR-verbotene Anregungen, die aufgrund einer Symmetriebrechung zustande kommen, sie sollten daher ein schwaches spektrales Gewicht vorweisen. Da die MIR-Bänder von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  ein sehr großes spektrales Gewicht besitzen (siehe Abb. 5.2 und Abb. 5.10(c)), wird eine Interpretation auf Grund von Phononen-induzierten d-d-Übergängen unwahrscheinlich.

## Hubbard-Modell

Im Hubbard-Modell führen die starken Elektron-Elektron-Wechselwirkungen zu einer Aufspaltung des Leitungsbandes in ein unteres und ein oberes Hubbard-Band. Durch Ladungsträgerdotierung entsteht ein Quasiteilchen-*Peak* an der Fermikante. Anregungen aus dem Quasiteilchen-*Peak* ins obere Hubbard-Band oder aus dem unteren Hubbard-Band in den Quasiteilchen-*Peak* führen zu einem Anregungsband im MIR-Bereich, wie es in Abb. 2.1 skizziert ist. Unter Druck verkürzen sich im Allgemeinen die Bindungslängen und die elektronischen Bänder verbreitern sich, dies führt zu einer Bandbreitenkontrollierten Delokalisierung der Ladungsträger und es wird erwartet, dass das MIR-Band mit steigendem Druck zu niedrigeren Frequenzen schiebt.

In  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  wird ein solches Verhalten unterhalb 12 GPa beobachtet (siehe Abb. 5.3(b)). Das MIR-Band in  $\text{LaTiO}_{3,41}$  schiebt über den gesamten gemessenen Druckbereich zu niedrigen Frequenzen (siehe Abb. 5.11(b)). Das Druckverhalten der MIR-Bänder - die Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen- kann also durch eine Bandbreitenkontrollierte Delokalisierung der Ladungsträger erklärt werden. Sie wird ebenfalls durch Dotierung und Temperaturänderung in anderen Mott-Hubbard Systemen beobachtet [8]. Auch die in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  beobachtete starke Temperaturabhängigkeit lässt sich durch das Hubbard-Modell erklären und unterstützt die Theorie der starken Elektron-Elektron-Wechselwirkung als Ursache für das MIR-Band in der optischen Leitfähigkeit [6, 5].

Wie schon bei anderen Systemen gezeigt, ist ein weiterer wichtiger Hinweis zur Bestimmung der Natur der Ladungsträger die Dotierungsabhängigkeit des MIR-Bandes [26, 29]. Die Berücksichtigung der durchgeführten Reflexionsmessungen bei Raumtemperatur an Verbindungen der Serie  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{TiO}_{3,4\pm\delta}$  kann bei der Interpretation helfen [93, 94]. In

diesen Messungen wurde festgestellt, dass das MIR-Band bei geringerer Elektronen- bzw. steigender Löcher-Konzentration zu höheren Frequenzen schiebt. Im Hubbard-Bild wird für eine steigende Löcherkonzentration erwartet, dass das Anregungsband zu niedrigeren Frequenzen schiebt und sein spektrales Gewicht zunimmt [25]. So steht das Verhalten der  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{TiO}_{3.4\pm\delta}$ -Serie im Widerspruch zu dem im Hubbard-Bild erwarteten.

Das spektrale Gewicht des MIR-Bandes beider Verbindungen ist sehr groß im Vergleich zum Drude-Term. Im Hubbard-Modell hängt das spektrale Gewicht von der Elektronenkonzentration ab [25]. Für  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  ist aus NMR-Messungen bekannt [78], dass die Elektronen hauptsächlich auf den V1 Plätzen sitzen (bei Umgebungsdruck ca. 0,25 Elektronen);  $\text{LaTiO}_{3,41}$  besitzt eine Elektronenkonfiguration von  $3d^{0,18}$ . Für solche Systeme wird erwartet, dass das MIR-Band ca. 20 % des spektralen Gewichts des Drude-Terms ausmacht [25].

Aus der Betrachtung des spektralen Gewichts in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  und der Dotierungsabhängigkeit von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  geht hervor, dass sowohl in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  wie auch in  $\text{LaTiO}_{3,41}$  eine Erklärung des MIR-Bandes aufgrund rein elektronischer Wechselwirkungen unwahrscheinlich ist.

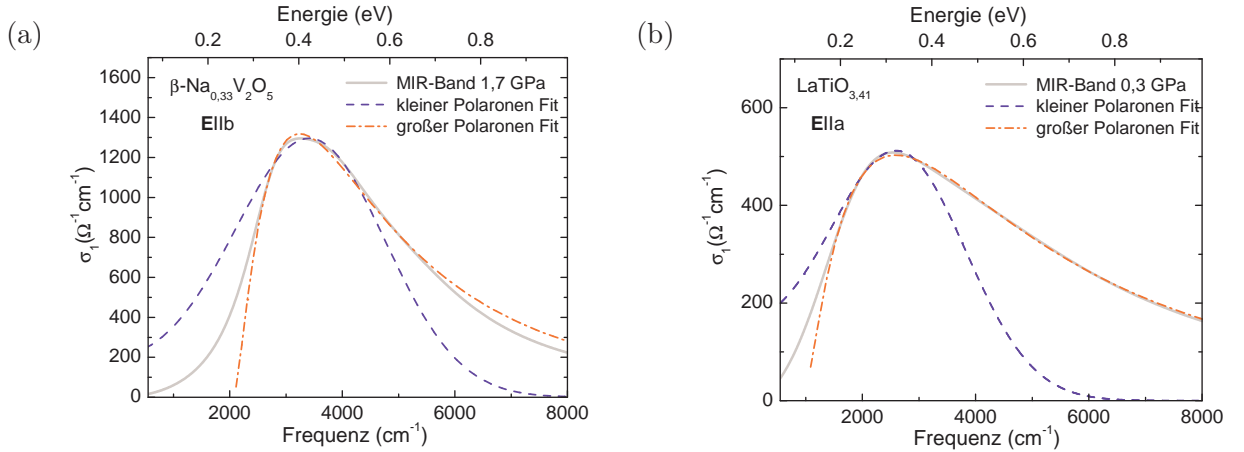
## Polaronen-Modell

Im Polaronen-Modell ist die Position des MIR-Bandes direkt gekoppelt an die Polaronen-Bindungsenergie und damit, wie in Kap. 2.2.2 erläutert, ein Maß für die Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Durch Anlegen eines äußeren Drucks verkürzen sich im Allgemeinen die Bindungsabstände, dadurch entsteht eine Verbreiterung der elektronischen Bänder und außerdem wird bei Druckerhöhung das Kristallgitter steifer. Dies führt zu einer Verringerung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung und somit auch der Polaronenbindungsenergie [36]. Das MIR-Band sollte also bei steigendem Druck zu niedrigeren Frequenzen schieben. Die Verschiebung des MIR-Bandes zu niedrigen Frequenzen bei steigendem Druck wird sowohl in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  bis 12 GPa wie auch in  $\text{LaTiO}_{3,41}$  beobachtet und ist mit dem Polaronen-Modell konsistent (siehe Abb. 5.3 und Abb. 5.11(b)).

In  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  ist ein zusätzlicher Hinweis auf starke Elektron-Phonon-Wechselwirkungen, die zur Bildung von polaronischen Ladungsträgern führen, in den druckabhängigen Raman-Messungen zu finden. Es wird im Ramanspektrum ein breites Raman-Band in *cc*-Polarisation bei ca.  $700\text{ cm}^{-1}$  gefunden (Abb. 5.8 und 5.9). Ein ähnliches Band wird auch in anderen verwandten Substanzen beobachtet. Eine der meist studierten ist das  $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$ . Zwar unterscheiden sich die Kristallstrukturen vom quasi-eindimensionalen

$\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und dem zweidimensionalen  $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$  stark, aber ihre Raman- und optischen Leitfähigkeitsspektren zeigen starke Ähnlichkeiten [115]. Dies ist, wie erweiterte Hückel-Tight-Binding-Rechnungen gezeigt haben [77], auf ähnliche strukturelle Einheiten zurückzuführen. In  $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$  tritt das Band in  $aa$ -Polarisation bei  $650\text{ cm}^{-1}$  auf [121, 122, 123, 124, 123, 125, 126]. Unter anderem wurde der Ursprung dieses Bandes auf eine, an einen elektronischen Untergrund gekoppelte Phononenanregung zurückgeführt. [121, 123, 116]. Ein ähnlicher Mechanismus, der auf Elektron-Phonon-Kopplung basiert, kann zu dem in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  auftretenden Raman-Band führen.

Unter der Annahme eines Polaronenbildes, kann aus der Linienform des MIR-Bandes in den IR-Spektren mehr über die Art der Polaronen in Erfahrung gebracht werden, z.B. ob es sich um große oder kleine Polaronen handelt. Daher wurde ein Fit des MIR-Bandes mit dem kleinen (Gleichung 2.10 auf Seite 12) und dem großen Polaronen-Modell (Gleichung 2.8 auf Seite 11) durchgeführt [21, 34]. Die Ergebnisse der Fits für den niedrigsten Druck sind in Abb. 6.1(a) für  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und (b) für  $\text{LaTiO}_{3,41}$  dargestellt. Die Fitparameter für das kleine Polaronen-Modell sind für  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  die DC-Leitfähigkeit  $\sigma(0, \beta) = 211\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  und Polaronenbindungsenergie  $E_p = 1942\text{ cm}^{-1}$ . Für  $\text{LaTiO}_{3,41}$  wurde für die DC-Leitfähigkeit  $\sigma(0, \beta) = 170\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  und für die Polaronenbindungsenergie  $E_p = 1540\text{ cm}^{-1}$  erhalten. Wie aber aus Abb. 6.1 ersichtlich ist, werden die experimentellen Daten beider Verbindungen mit dem kleinen Polaronen-Modell nicht ausreichend beschrieben.



**Abbildung 6.1:** Gegenüberstellung der Polaronenfits für das kleine und das große Polaronen-Modell des MIR-Bandes für den niedrigsten Druck (1,7 GPa/0,3 GPa). (a) für  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und (b) für  $\text{LaTiO}_{3,41}$ . Das MIR-Band wurde aus dem Drude-Lorentz-Fit extrahiert.

Eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten lieferte der Fit mit

dem großen Polaronen-Modell. Es wurde hierbei angenommen, dass die effektive Masse der Ladungsträger gleich der Masse der freien Elektronen ist. Für  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  wurden die Parameter Polaronendichte  $n_p = 2,0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , Polaronenbindungsenergie  $E_p = 690 \text{ cm}^{-1}$  und Polaronenradius  $R = 3,3 \text{ \AA}$  ermittelt. Für  $\text{LaTiO}_{3,41}$  sind die Parameter Polaronendichte  $n_p = 7,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , Polaronenbindungsenergie  $E_p = 317 \text{ cm}^{-1}$  und Polaronenradius  $R = 2,34 \text{ \AA}$  ermittelt worden. Allerdings ist zu beachten, dass der Polaronenradius aus dem Fit für  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  im Bereich der Gitterkonstanten liegt. Ein großes Polaron sollte sich jedoch über mehrere Gitterplätze erstrecken [21]. Das Problem eines zu kleinen Polaronenradius beim Fit mit dem großen Polaronen-Modell tauchte auch bei den Manganaten auf [34]. Hier wurde eine Erweiterung des großen Polaronen-Modells zu einem Modell wechselwirkender Polaronen vorgeschlagen [34].

Photoemissionsmessungen unterstützen das Vorhandensein von starken Elektron-Phonon-Wechselwirkungen in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$ . In diesen Messungen wurde das Auftreten eines Pseudogaps an der Fermienergie beobachtet, welches mit starken Elektron-Phonon-Wechselwirkungen erklärt werden kann [127, 128].

Durch Vergleich der temperaturabhängigen, dotierungsabhängigen und druckabhängigen IR-Messung sowie den druckabhängigen Raman-Messungen an  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  kann die Ursache des MIR-Band auf die Elektron-Phonon-Wechselwirkungen und die dadurch entstehenden Polaronen zurückgeführt werden. Die Linienform des MIR-Bandes lässt vermuten, dass es sich hierbei um wechselwirkende Polaronen handelt.



### 6.1.2 Druckinduzierte Änderungen in $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$

In  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  hat die Beobachtung einer supraleitenden Phase zu erhöhtem Interesse an diesem System geführt. Zum Verständnis der Supraleitung sind vor allem die Art der Ladungsträger und die druckabhängigen Änderungen, wie die Änderung der Ladungsträgerverteilung, das Auftreten eines dimensionalen Übergangs oder das Auftreten eines strukturellen Phasenübergangs, eine wichtige Information. Die druckabhängigen optischen Messungen bei Raumtemperatur sollten mehr Informationen über die druckinduzierten Effekte liefern.

Aus den Beobachtungen der IR- und Raman-Messungen lassen sich die druckinduzierten Änderungen des  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  in drei Druckbereiche einteilen, einem Bereich unterhalb 9 GPa, einem Bereich zwischen 9 GPa bis 12 GPa und einem Bereich oberhalb 12 GPa. Im Folgenden werden die Effekte innerhalb der einzelnen Druckbereiche diskutiert.

#### **P < 9 GPa**

In diesem Druckbereich werden nur kontinuierliche Änderungen beobachtet. Die Phononenanregungen im FIR- und MIR-Bereich sowie die Raman-Moden schieben mit steigendem Druck kontinuierlich zu höheren Frequenzen. Damit kann ein struktureller Phasenübergang im Druckbereich, in dem Supraleitung bei tiefen Temperaturen auftritt [13], ausgeschlossen werden.

Im MIR-Bereich wird ein Anstieg des spektralen Gewichts in der isolierenden Richtung ( $\mathbf{E}||\mathbf{c}$ ) beobachtet. Im FIR-Bereich wird jedoch kein Anstieg des spektralen Gewichts bzw. die Ausbildung eines Drude-Terms, wie bei  $\text{LaTiO}_{3,41}$ , beobachtet. Damit kann ein dimensionaler Übergang zu zwei Dimensionen in diesem Druckbereich ausgeschlossen werden.

Außerdem wird in diesem Druckbereich eine Umverteilung der Intensitäten der MIR- und FIR-Phononmoden beobachtet (siehe Abb. 5.6 (b) und Inset Abb. 5.1). Es kommt zu einer Umverteilung der Oszillatorstärke zwischen den Phononmoden. Besonders auffällig ist dieser Effekt bei den drei Phononenanregungen im MIR-Bereich. Im Allgemeinen hängt die Frequenz der Schwingungsmode von der Bindungslänge ab. Je kürzer die Bindungslänge, desto höher die Phononenfrequenz. Sie werden deshalb den V1-O4, V2-O6 und den V3-O8 Streckschwingungen zugeordnet [88]. Aus den Summenregeln (Kapitel 3.1.3) geht hervor, dass es für Anregungen im Festkörper bei denen Ladungen beteiligt sind, eine Relation zwischen dem spektralen Gewicht, der Ladung  $q_j$  und der Masse  $M$

der Ladung gibt [50]. So ist das spektrale Gewicht proportional zur effektiven Ladungsträgerkonzentration. In  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  gibt das Na sein Elektron an die drei inäquivalenten Vanadiumplätze ab, allerdings liegt keine gleichmäßige Verteilung vor. Aufgrund neuester NMR-Messungen wurde eine Elektronenverteilung von 0,25, 0,14 und 0,11 Elektronen für die V1-, V2- und V3-Plätze vorgeschlagen [78]. Eine Umverteilung der Oszillatorstärke deutet somit auf eine Umverteilung der Elektronen in den inäquivalenten Vanadiumplätzen hin.

Im Bereich bis 9 GPa tritt in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  eine supraleitende Phase bei tiefen Temperaturen auf [13]. Aus den druckabhängigen Messungen geht hervor, dass das MIR-Band und die breite Raman-Mode in cc-Polarisation, welche auf polaronische Anregungen zurückgeführt wurden (siehe Kap. 6.1.1), bis 9 GPa erhalten bleiben. Dies lässt vermuten, dass für die Supraleitung die polaronischen Ladungsträger eine wichtige Rolle in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  spielen.

### 9 GP < P < 12 GPa

In den Raman-Messungen tritt im Druckbereich zwischen 9 GPa und 12 GPa eine Änderung des Druckverhaltens der Schwingungsmoden auf (Abb. 5.9(b)). Eine fundamentale Änderung des Anregungsspektrums wird jedoch nicht beobachtet (siehe Abb. 5.9(a)). Oberhalb 9 GPa entwickelt sich die breite Mode bei ca.  $700\text{ cm}^{-1}$  in cc-Polarisation, welche auf eine Anregung aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann, zu einer schmäleren Mode, die mit steigendem Druck intensiver und noch schmaler wird. In den IR-Messung wird keine Änderung des Druckverhaltens der Phononenanregungen in diesem Druckbereich beobachtet.

Da die IR- und Raman-Anregungsspekten sich nicht fundamental oberhalb 9 GPa ändern, lässt sich daraus schließen, dass in diesem Druckbereich die strukturellen Einheiten wie z.B. die V-O Polyeder erhalten bleiben. Die beobachteten Änderungen, könnten durch eine weitere Umverteilung der Elektronenkonzentration auf den inäquivalenten Vanadiumplätzen erklärt werden. Die Umverteilung könnte mit kleineren Änderungen in der Kristallstruktur, wie der Verkipfung oder Verzerrung der V-O Polyeder, gekoppelt sein.

Oberhalb 9 GPa wird in  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  die Supraleitung unterdrückt. Da die möglichen strukturellen Änderungen oberhalb 9 GPa auftreten, könnte es sein, dass die Supraleitung aufgrund auftretender struktureller Änderungen unterdrückt wird.

## **P > 12 GPa**

Oberhalb 12 GPa treten in den IR-Spektren Änderungen sowohl in den elektronischen wie auch in den Schwingungsanregungen auf. Zum einen ändert sich der Charakter des MIR-Bandes (siehe Abb. 5.2). Zum anderen werden oberhalb 12 GPa neue Phononenanregungen im MIR-Bereich bei ca.  $800\text{ cm}^{-1}$  und Anomalien in den Phononenfrequenzen im FIR-Bereich beobachtet. In den verwandten Verbindungen  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{NaVO}_3$  wurden breite Moden bei ähnlichen Frequenzen gefunden. Diese entstehen aufgrund einer Amorphisierung der Probe [116, 129]. In  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  ändert sich jedoch das Anregungsspektrum nicht fundamental und die Phononmoden sind nicht extrem verbreitert. Außerdem sind alle beobachteten Änderungen bei Verringerung des Drucks reversibel. So kann eine Amorphisierung der  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ -Verbindung oberhalb 12 GPa ausgeschlossen werden.

In den druckabhängigen Raman-Messungen wurden oberhalb 12 GPa kaum noch Änderungen mit steigendem Druck beobachtet. Die vorher stark druckabhängigen Schwingungsmoden verschieben sich kaum mit steigendem Druck. Die breite Mode in *cc*-Polarisation bei ca.  $700\text{ cm}^{-1}$  hat sich zu einem relativ schmalen *Peak* entwickelt, dessen Intensität mit steigendem Druck zunimmt.

Aufgrund der druckabhängigen IR- und Raman-Messungen an der  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ -Verbindung wird folgendes Szenario vorgeschlagen: das Anlegen eines äußeren Drucks führt bis 9 GPa hauptsächlich zu einer kontinuierlichen Umverteilung der Elektronen innerhalb der inäquivalenten Vanadiumplätze. Außerdem werden die elektronischen Bänder unter Druck verbreitert und die Phononmoden schieben zu höheren Frequenzen, dies erklärt das Schieben des MIR-Band zu niedrigeren Frequenzen. Oberhalb 9 GPa treten vermutlich kleinere strukturelle Änderungen auf, an die eine weitere Umverteilung der Elektronen zwischen den inäquivalenten Vanadiumplätzen gekoppelt ist. Bei 12 GPa sind diese Vorgänge abgeschlossen. Dies würde die Änderungen im Phononenspektrum der IR- und Raman-Messungen sowie die Änderung des MIR-Bandes erklären. Ein struktureller Phasenübergang, der bei 9 GPa startet und bei 12 GPa abgeschlossen ist, kann aufgrund der Messungen nicht ausgeschlossen werden. Es werden zusätzliche Informationen z.B. aus druckabhängige Röntgendiffraktionsmessungen benötigt. Allerdings ändert sich bei Druckerhöhung das Phononenspektrum nicht fundamental, dies lässt darauf schließen, dass beim Anlegen eines äußeren Drucks die strukturellen Einheiten, wie V-O-Polyeder, und die Koordination der Polyeder, bis zum höchsten Druck erhalten bleiben.

### 6.1.3 Druckinduzierte Änderungen in $\text{LaTiO}_{3,41}$

Druckabhängige Röntgendiffraktionsmessungen an  $\text{LaTiO}_{3,41}$  haben gezeigt, dass bei 18 GPa ein struktureller Phasenübergang auftritt [95]. Ein Ziel der druckabhängigen IR-Untersuchungen an  $\text{LaTiO}_{3,41}$  war es, mehr Informationen über die Hochdruckphase zu erhalten.

In den druckabhängigen IR-Messungen treten starke Änderungen im Druckverhalten bei ca. 15 GPa auf. Diese beobachteten Änderungen sind vermutlich an den strukturellen Phasenübergang, der bei 18 GPa gefunden wurde [95], gekoppelt. Der Druckunterschied zwischen den IR- und den Röntgendiffraktionsmessungen kann durch das verwendete Druckmedium erklärt werden. In den Röntgendiffraktionsmessungen wurde Argon und in den IR-Messungen KCl als Druckmedium verwendet. Ein Druckunterschied des strukturellen Phasenübergangs bei Verwendung unterschiedlicher Druckmedien wurde auch in anderen Messungen beobachtet [123, 12].

In den IR-Messungen wurden folgende Änderungen oberhalb 15 GPa beobachtet:

- Anstieg der Reflektivität bzw. optischen Leitfähigkeit entlang der bei Umgebungsdruck isolierenden Richtung ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ ).
- Änderung des Druckverhaltens der Phononmodenfrequenzen oberhalb ca. 15 GPa im FIR- und MIR-Bereich. Es wird aber keine grundsätzliche Änderung des Phononenspektrums beobachtet.
- Abschwächung der Intensität der Phononmoden im FIR-Bereich.
- Umverteilung des spektralen Gewichts entlang der isolierenden Richtung in den Bereich um  $5000 \text{ cm}^{-1}$ .
- Anstieg des spektralen Gewichts der *Peaks*, die das MIR-Band in  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  überlagern.

Wie aus den druckabhängigen Änderungen der IR-Spektren ersichtlich ist, beeinflusst der strukturelle Phasenübergang sowohl die Schwingungs- als auch die elektronischen Anregungen. In der isolierenden Richtung kommt es zu einer spektralen Umverteilung und es wird ein Anstieg des spektralen Gewichtes der *Peaks*, die das MIR-Band entlang der leitenden Richtung überlagern, beobachtet (siehe Abb. 5.10(c) und (d)). Dies deutet auf eine Änderung der elektronischen Struktur hin, die durch den strukturellen Phasenübergang hervorgerufen wurde. Da sich das Phononenspektrum oberhalb 15 GPa nicht

fundamental ändert, bleiben die strukturellen Einheiten wie z.B. die Ti-O-Oktaeder in der Hochdruckphase erhalten.

Für die Beschreibung des starken Anstiegs der Reflektivität, entlang der bei Umgebungsdruck isolierenden Richtung, musste im Drude-Lorentz-Fit ein Drude-Term eingeführt werden. Dies ist ein Hinweis auf frei bewegliche Ladungsträger und einer einsetzenden Leitfähigkeit in  $\mathbf{E}||\mathbf{b}$ . Das Abschwächen der bei Umgebungsdruck starken Phononmoden kann durch eine Abschirmung der Gitterschwingungen aufgrund der Beweglichkeit der Ladungsträger erklärt werden. Die starke Anisotropie der Niederdruckphase zwischen  $\mathbf{E}||\mathbf{a}$  und  $\mathbf{E}||\mathbf{b}$  bleibt in der Hochdruckphase jedoch erhalten, d.h. das System bleibt quasi-eindimensional und wird nicht zwei-dimensional.

## 6.2 Druckinduzierte Phänomene in $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

### 6.2.1 Druckinduzierte Änderungen entlang der Leiterrichtung

#### Druckabhängige Änderung der Ladungsträgerkonzentration auf den Leitern

Im  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -System wurde in DC-Messungen, theoretischen Rechnungen und optischen Messungen beobachtet, dass die hohe Leitfähigkeit entlang der c-Achse von den Leiterstrukturen herrührt [15, 16, 17]. Für die  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung wurde gesehen, dass im System eine intrinsische Lochdotierung von sechs Löchern pro Formeleinheit vorliegt und bei Normalbedingungen ein Loch auf den Leitern und fünf Löcher auf den Ketten sitzen [17]. Bei steigender Ca-Dotierung bleibt die Gesamtzahl der Ladungsträger erhalten, aber die physikalischen Eigenschaften ändern sich. Dies wurde auf eine Umverteilung der Ladungsträger (Löcher) von den Ketten auf die Leitern zurückgeführt [15, 16, 17]. Ca besitzt einen kleineren Atomradius als Sr und in der Kristallstruktur kommt es zu einer Verringerung der b-Gitterkonstante bei Ca-Dotierung [14]. Ein ähnlicher Effekt tritt auch beim Anlegen eines externen Drucks auf [110, 111], so dass die Ca-Dotierung auch als Anlegen eines chemischen Drucks angesehen werden kann. In diesem System stellt sich deshalb die Frage, ob es auch durch Anlegen eines externen Drucks zu einer Umverteilung der Ladungsträger kommt.

Die optische Leitfähigkeit für  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ , welche in Abb. 5.14 zu sehen ist, setzt sich aus einem Drude-Term und einem MIR-Band, welches aber nicht so deutlich separiert ist wie bei  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$ , zusammen. Unter Druck wird ein Anstieg der optischen Leitfähigkeit insbesondere im niederfrequenten Bereich ( $< 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet. Aus dem Vergleich der optischen Leitfähigkeit mit den theoretischen Rechnungen ist bekannt, dass die Anregungen unterhalb 1,2 eV ( $\approx 9678 \text{ cm}^{-1}$ ) von den Leitern stammen und die Anregungen oberhalb von den Ketten [17]. Der Anstieg der optischen Leitfähigkeit im FIR- und MIR-Bereich deutet eine Umverteilung des spektralen Gewichts zu niedrigeren Frequenzen in  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  an. Aus der Summenregel (Kapitel 3.1.3 Gleichung (3.34)) geht hervor, dass das spektrale Gewicht mit der effektiven Ladungsträgerkonzentration  $N_{eff}$  gekoppelt ist und eine Erhöhung des spektralen Gewichts eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration andeutet. In Abb. 6.2 ist das spektrale Gewicht als Funktion der Frequenz aufgetragen; mit steigendem Druck nimmt es deutlich zu.

Mit Hilfe der Summenregel kann aus der optischen Leitfähigkeit die Anzahl der La-

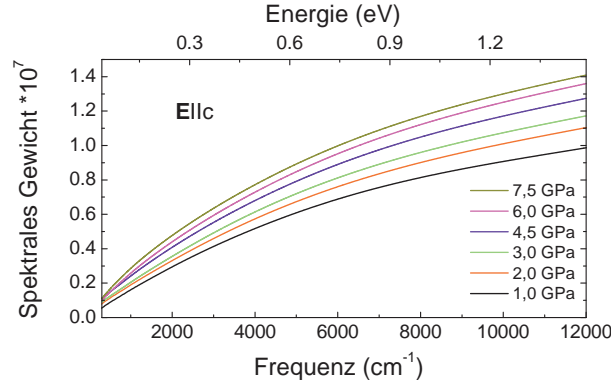


Abbildung 6.2: Spektrales Gewicht von  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  für  $\mathbf{E}||c$  bei Raumtemperatur.

dungsträger auf den Leitern über

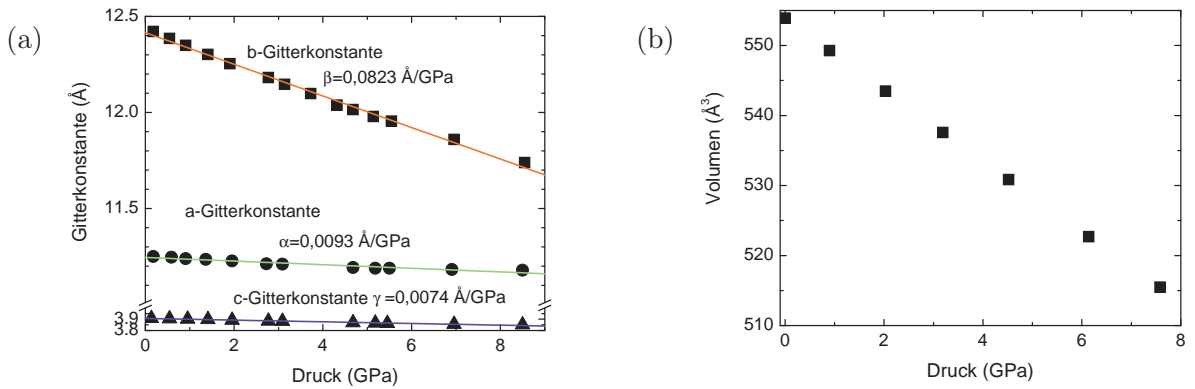
$$N_{eff}(\omega) = \frac{2m^*V}{\pi e^2} \int_{\omega_0}^{\omega_2} \sigma_c(\omega') d\omega' \quad (6.1)$$

berechnet werden. Hierbei beschreibt  $e$  die elektronische Ladung und  $m^*$  ist im allgemeinen die effektive Masse der Ladungsträger. Für  $V$  wird das druckabhängige Volumen der Leiter-Einheitszelle pro Cu-Atom verwendet und so wird die effektive Ladungsträgerkonzentration pro Cu-Atom in den Leitern erhalten. Für die Berechnung wurde außerdem angenommen, dass

1. nur die Löcher auf den Leitern mobil sind,
2. die Änderungen der Gitterkonstanten unter Druck sich ähnlich verhalten wie bei  $\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{13,6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , und
3.  $N_{eff}$  proportional zu der Anzahl der Löcher pro Cu-Atom ( $\delta$ ) in den Leitern ist ( $N_{eff} = A\delta$ ).

Aus Punkt 1) folgt, dass das spektrale Gewicht der leitenden Richtung ( $\mathbf{E}||c$ ) bis  $9678 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 1,2 \text{ eV}$ ) mit den Löchern auf den Leitern in Verbindung gebracht werden kann. In der Literatur sind nur druckabhängige Gitterkonstanten der  $\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{13,6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung zu finden [110, 111], Punkt 2) erlaubt die Berechnung der druckabhängigen Volumenänderung der  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung. So wurden die Druckkoeffizienten für die Gitterkonstanten  $\alpha = 0,0093 \text{ \AA/GPa}$ ,  $\beta = 0,0823 \text{ \AA/GPa}$  und  $\gamma = 0,0074 \text{ \AA/GPa}$  durch einen linearen Fit der  $\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{13,6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  Literaturdaten, wie in Abb. 6.3(a) gezeigt,

ermittelt und auf die Gitterkonstanten der  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung angewendet. Damit wurde die in Abb. 6.3(b) gezeigte Druckabhängigkeit des Volumens der Leitereinheitszelle erhalten. Die Annahme 3) erlaubt die Berechnung der Anzahl der Löcher pro Cu-Atom  $\delta$  auf den Leitern aus  $N_{eff}$ . Der Koeffizient A kann aus den bekannten Parametern der undotierten  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung berechnet werden. Aus den NEXAFS-Messungen und den optischen Messungen von Osafune et al. wird ein Loch pro Formeleinheit auf den Leitern beobachtet [48, 17]. Da in der Einheitszelle 14 Cu-Atome in der Leiterstruktur sitzen, ist  $\delta = \frac{1}{14} = 0,07$ .  $N_{eff} \approx 0,148$  wurde aus den Messungen von Osafune et al. ermittelt [17]. Damit wird für  $A = \frac{N_{eff}}{\delta} = 2,11643$  erhalten.

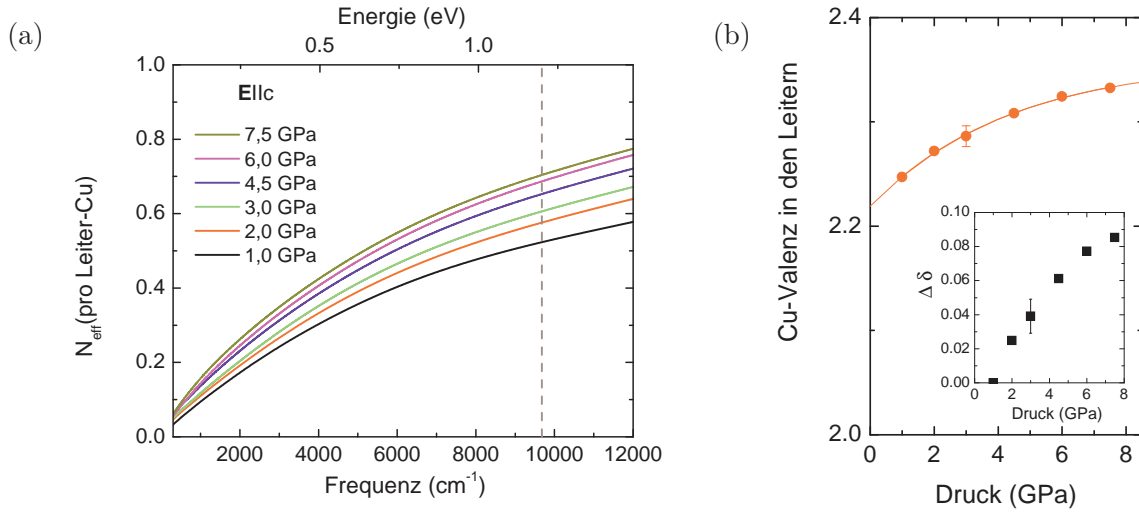


**Abbildung 6.3:** (a) Druckabhängige Gitterkonstanten der  $\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{13,6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung [111]. Die Druckkoeffizienten wurden durch einen linearen Fit erhalten. (b) Berechnetes Volumen von  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  als Funktion des Drucks. Zur Berechnung wurden die linearen Druckkoeffizienten aus (a) auf die Gitterkonstanten von  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  bei Umgebungsdruck und Raumtemperatur angewendet.

Für den niedrigsten Druck wurden die Parameter  $V = 549,26 \text{ Å}^3$  und spektrales Gewicht bei  $9678 \text{ cm}^{-1} = 8.93419 \cdot 10^6 \text{ Ω}^{-2}\text{cm}^{-2}$  verwendet, durch Einsetzen in Gleichung (6.1) wird  $N_{eff} = 0.523$  erhalten. Daraus ergibt sich die Anzahl der Löcher pro Cu-Atom in den Leitern mit  $\delta = \frac{N_{eff}}{A} = 0.247 \pm 0,01$ , d.h. die Cu-Valenz beträgt +2,25. In den dotierungsabhängigen IR-Messungen wurde für die  $\text{Sr}_3\text{Ca}_{11}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung eine Lochkonzentration von 0,2 Löcher pro Cu-Atom auf den Leitern gefunden [17]. Die Ergebnisse aus den IR-Messungen unter Druck für den niedrigsten Druck sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den dotierungsabhängigen Messungen.

Die Cu-Valenz auf den Leitern ist in Abb. 6.4(b) als Funktion des Drucks aufgetragen. Hier ist zu sehen, dass die Anzahl der Löcher auf den Leitern erst ansteigt und dann in eine Sättigung übergeht. Bei einem Druck von 7,5 GPa ist die Anzahl der Löcher





**Abbildung 6.4:** (a) Die effektive Ladungsträgerkonzentration  $N_{\text{eff}}$  pro Cu-Atom in den Leitern. Sie wurde aus Gleichung (6.1) berechnet. (b) Die Cu-Valenz in den Leitern als Funktion des Drucks. Bei höheren Drücken geht die Zunahme der Löcher auf den Leitern in eine Sättigung über. Inset: relativer Anstieg der Löcher pro Cu-Atom in den Leitern.

pro Cu-Atom in den Leitern um  $0,09 (\pm 0,01)$  angestiegen. Der relative Anstieg der Löcher pro Cu-Atom  $\Delta\delta$  ist im Inset von Abb. 6.4(b) zu sehen. Somit führt sowohl eine Ca-Dotierung als auch die Anwendung von äußerem Druck zur Erhöhung der Anzahl der Ladungsträger auf den Leitern. Die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration auf den Leitern mit steigendem Druck wurde auch in druckabhängigen NMR-Messungen beobachtet [112]. Es wurde bei ca. 3,2 GPa ein  $\Delta\delta \approx 0,03$  ermittelt (siehe Abb. 4.13 in Kapitel 4.3; hier wird  $\Delta\delta$  als  $\Delta n$  bezeichnet). In den IR-Messungen (siehe Inset Abb. 6.4(b)) ist  $\Delta\delta = 0,04 \pm 0,01$  bei 3,0 GPa und damit in guter Übereinstimmung mit den relativen Änderungen in den druckabhängigen NMR-Messungen.

Eine interessante Frage in diesem Zusammenhang ist, ob es sich um eine Umverteilung der Ladungsträger von den Ketten auf die Leiter handelt. Um aus den IR-Messungen unter Druck eine solche Aussage machen zu können, muss bewiesen werden, dass der Anstieg des spektralen Gewichts unterhalb 1,2 eV mit einer Abnahme des spektralen Gewichts der Anregungen bei 3 eV, die von den Ketten stammt (siehe Abb. 4.11(a)), gekoppelt ist und das spektrale Gewicht bis ca. 4 eV erhalten bleibt. Daher müssten für diesen Beweis Druckmessungen in einem spektralen Bereich bis 4 eV durchgeführt werden. Dies ist zur Zeit mit dem zur Verfügung stehenden Messaufbau nicht möglich (siehe Kapitel 3.3.4).

Für die IR-Messungen im MIR-Bereich wurden kleinere Proben verwendet und es

konnte zu höheren Drücken gemessen werden. Wie in Abb. 5.18 zu sehen ist, stellt sich in den Reflektivitätsdaten eine Sättigung oberhalb 9 GPa in  $\mathbf{E}||c$  wie auch  $\mathbf{E}||a$  ein. Dies deutet darauf hin, dass sich das spektrale Gewicht entlang der leitenden Richtung oberhalb 9 GPa nicht mehr wesentlich ändert und damit sich die Anzahl der Ladungsträger auf den Leitern oberhalb 9 GPa nicht mehr ändert.

### Druckabhängigkeit des MIR-Bandes

In  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  setzt sich die optische Leitfähigkeit entlang der leitenden Richtung ( $\mathbf{E}||c$ ) bis  $12000\text{ cm}^{-1}$  aus einem Drudeterm, Phononmoden und einem breiten Anregungsband bei ca.  $2020\text{ cm}^{-1}$  zusammen. Mit steigendem Druck schiebt das MIR-Band tendenziell zu niedrigeren Frequenzen (siehe Abb. 5.16).

In Photoemissionsmessungen bei 130 K am  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -System wurde für die  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung ein Band bei ca. 0,5 eV ( $4032\text{ cm}^{-1}$ ) gefunden [130]. Dieses Band besitzt die Periodizität der Leiterstruktur und zeigt eine Faltung bezüglich  $ka = \pm(2n + 1)\frac{\pi}{2}$ . Die auftretende Energielücke kann durch eine Verdopplung der Einheitszelle, die aufgrund einer CDW entsteht, oder durch starke Elektron-Elektron-Wechselwirkungen erzeugt werden. Mit steigender Ca-Dotierung schiebt das Band in Richtung der Fermikante [131, 132]. Im Folgenden werden die zwei möglichen Interpretationen - starke Elektron-Elektron-Wechselwirkungen oder Elektron-Phonon-Wechselwirkungen - anhand der Druckabhängigkeit des MIR-Bandes diskutiert.

Wie in Kapitel 2.2.1 näher erläutert, wird im Hubbard-Modell für ein dotiertes System im IR-Spektrum ein Drude-Term und ein Anregungsband im MIR-Bereich erwartet. Diese Beiträge werden in der optischen Leitfähigkeit von  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  beobachtet (siehe Abb. 5.15). Mit steigendem Druck schiebt das MIR-Band zu niedrigeren Frequenzen. Dies kann durch eine bandbreiten-induzierte Delokalisierung der Ladungsträger unter Druck erklärt werden.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen niederfrequenten Spektroskopiemessungen und Widerstandsmessungen weisen auf die Ausbildung einer CDW-Phase unterhalb 200 K hin. Für einen Ca-Gehalt höher als  $x=9$  wird die CDW unterdrückt [101, 9, 105]. Die Ausbildung einer CDW in  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  zeigt, dass Elektron-Phonon-Wechselwirkungen in diesem System eine Rolle spielen. Starke Elektron-Phonon-Wechselwirkungen können auch zur Formation von Polaronen führen. In theoretischen Rechnungen wurde gesehen, dass eine Polaronenformation im  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -System möglich ist [133]. Polaronen würden in den IR-Spektren ein starkes Anregungsband im MIR-Bereich

erzeugen, wobei die Position des Bandes durch die Polaronenbindungsenergie gegeben ist [21]. Unter Druck wird erwartet, dass die Polaronenbindungsenergie sich verringert und das MIR-Band zu niedrigeren Frequenzen schiebt (siehe Kapitel 2.2.2). Aufgrund des Druckverhalten könnte das MIR-Bandes also auch durch polaronische Anregungen erklärt werden.

In den theoretischen Rechnungen von  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  wurde gesehen, dass ein Phasenübergang von einzelnen Polaronen zu gekoppelten, so genannten Bipolaronen, unter Druck auftreten kann [133]. Bei der Formation von Bipolaronen werden zwei Polaronen in der selben Potentialmulde lokalisiert [21]. Das Absorptionsband kleiner Bipolaronen liegt in der Regel bei höheren Energien als für einzelne kleine Polaronen. Es gilt [21]:  $\omega_p = 4E_b - U$  hierbei ist  $E_b$  die Polaronenbindungsenergie und  $U$  die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den zwei Polaronen. Dies würde bedeuten, dass ein Phasenübergang von einzelnen Polaronen zu Bipolaronen unter Druck durch eine Verschiebung des MIR-Bandes zu höheren Frequenzen gekennzeichnet ist. Solch ein Verhalten wurde in den IR-Messungen unter Druck nicht beobachtet.

Das Druckverhalten des MIR-Bandes in  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  kann sowohl durch starke Elektron-Phonon-Wechselwirkungen als auch durch starke Elektron-Elektron-Wechselwirkungen erklärt werden. Wie im Fall von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  gezeigt wurde, könnte eine detaillierte Untersuchung der Dotierungsabhängigkeit des MIR-Bandes zur Klärung dienen. Solche detaillierte Untersuchungen wurden für  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  aber noch nicht durchgeführt. Es sei hier noch erwähnt, dass das spektrale Gewicht des MIR-Bandes sehr groß gegenüber dem Drude-term ist und eine Interpretation des Bandes aufgrund rein elektronischer Wechselwirkungen unwahrscheinlich erscheint [25].

### 6.2.2 Druckinduzierte Änderungen senkrecht zu den Leitern

In  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  tritt eine supraleitende Phase bei 4 GPa und 6 K auf [48]. Da die Verbindung aufgrund ihrer Kristallstruktur starke Ähnlichkeiten mit den HTSC aufweist, stellt sich die Frage, ob die Supraleitung ein eindimensionales oder wie bei den HTSC ein zweidimensionales Phänomen ist. Die druckabhängigen IR-Messungen bei Raumtemperatur sollten zum besseren Verständnis über den Einfluss des Drucks auf die Dimensionalität und die Kristallstruktur im System führen.

#### Druckinduzierter struktureller Phasenübergang?

In XRD-Messungen unter Druck wurde kein struktureller Phasenübergang bis 9 GPa beobachtet [110, 111]. Änderungen in der Kristallstruktur werden besonders in den Änderungen des Druckverhaltens der Phononmoden beobachtet. Eine genauere Betrachtung der Druckabhängigkeit der Phononmoden kann daher die Beobachtungen der XRD-Messungen verifizieren. In  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ist eine kontinuierliche Verschiebung der Phononenfrequenzen in  $\mathbf{E}||\mathbf{a}$  und  $\mathbf{E}||\mathbf{b}$  bis zu einem Druck von 8 GPa beobachtet worden. Oberhalb 2 GPa und 5 GPa treten neue Phononenanregungen auf. Die neuen Phononenanregungen könnten auf eine strukturelle Änderung in der Kristallstruktur hindeuten. Allerdings handelt es sich bei den neuen Moden um Schultern der starken Moden bei Umgebungsdruck. Da in den XRD-Messungen kein struktureller Phasenübergang beobachtet wurde, ist es daher wahrscheinlicher, dass diese Moden schon bei Umgebungsdruck vorhanden sind und ihre Intensität bei Druckerhöhung aufgrund einer Ladungsträgerumverteilung, z.B. von den Ketten auf die Leiter (siehe Kapitel 6.2.1), erhöht wird. Eine genaue Zuordnung der Phononmoden ist jedoch sehr schwierig, da es sich sowohl in den Ketten wie auch in den Leitern um Cu-O-Schwingungen handelt, welche sehr ähnliche Bindungsabstände besitzen. Zusammenfassend unterstützen die Ergebnisse der IR-Messungen die Ergebnisse der XRD-Messungen und ein struktureller Phasenübergang im Druckbereich bis 8 GPa kann ausgeschlossen werden.

#### Druckinduzierter dimensionaler Übergang?

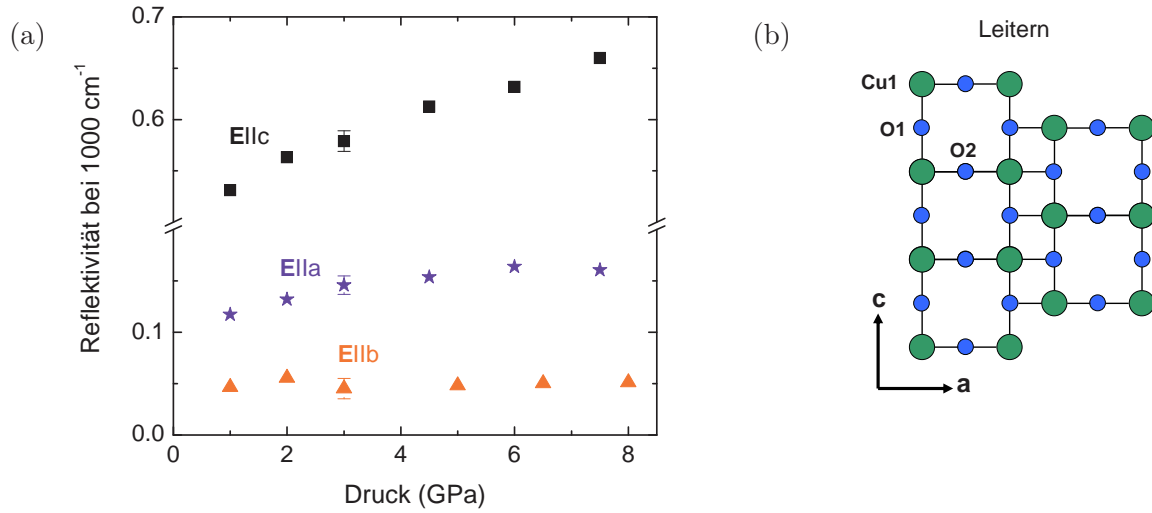
Aus der Betrachtung der elektronischen Eigenschaften von  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  unter Druck zeigt sich, dass nur die Reflektivität bzw. die optische Leitfähigkeit in  $\mathbf{E}||\mathbf{c}$  bei Druckerhöhung deutlich ansteigt. In  $\mathbf{E}||\mathbf{b}$  wird eine konstante Reflektivität über den gesamten Druckbereich beobachtet. Entlang der a-Richtung wird ein leichter Anstieg der

Reflektivität bzw. der optischen Leitfähigkeit mit steigendem Druck beobachtet. Die Reflektivität als Funktion des Drucks bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  ist in Abb. 6.5(a) für  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$ ,  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{a}$  und  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{b}$  aufgetragen. Es wird deutlich, dass kein starker Anstieg in den zu  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$  senkrechten Richtungen auftritt. Somit kann das Auftreten eines dimensionalen Übergangs mit steigendem Druck bei Raumtemperatur bis 8 GPa ausgeschlossen werden. Dies ist Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus DC-Widerstandsmessungen unter Druck (siehe Abb. 4.10(b)) [48]. Die Ergebnisse der DC-Widerstandsmessungen unter Druck deuten jedoch darauf hin, dass  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  unter Druck bei tiefen Temperaturen zu einem zweidimensionalen System wird [48]. Aus dem Vergleich mit den IR-Druckmessungen geht hervor, dass die Druckerhöhung allein nicht ausreicht, um ein zweidimensionales Verhalten in  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  zu erreichen und zusätzlich eine Temperaturerniedrigung benötigt wird.

In NMR-Messungen als Funktion der Temperatur, der Dotierung und des Drucks wurden zwei Effekte beobachtet [112]: Zum einen, dass für die hochdotierte  $x = 12$  Verbindung sich mit steigendem Druck eine Erhöhung der Lochkonzentration in den Leitern zeigt. Dieser Effekt wird hauptsächlich auf den O(2)-2p-Orbitalen, die in  $a$ -Richtung orientiert sind (siehe Abb. 6.5(b)), beobachtet. Dies spricht für eine Erhöhung der Dimensionalität mit steigendem Druck. Zum anderen führt eine Erniedrigung der Temperatur bei angelegtem Druck dazu, dass Ladungsträger von den Leitern zurück auf die Ketten transportiert werden. Die IR-Messungen unter Druck zeigen, dass oberhalb 9 GPa eine Sättigung einsetzt. Dies lässt vermuten, dass nur eine bestimmte Anzahl an Ladungsträgern von den Ketten auf die Leiter transferiert werden kann. Es könnte somit folgendes Szenario vorliegen: in  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  sind bei Umgebungsdruck die Löcher sowohl an den O(1)- wie auch in den O(2)-Plätzen zu finden. Durch Anlegen von externem Druck steigt die Zahl der Löcher auf den Leitern an. Diese werden hauptsächlich auf die O(2)-Plätze geschoben, es reicht jedoch nicht aus, um ein zweidimensionales Verhalten zu schaffen. Es könnte jedoch den in den IR-Messungen beobachteten Anstieg der Reflektivität bzw. optischen Leitfähigkeit in  $\mathbf{E}\parallel\mathbf{a}$  mit steigendem Druck erklären. Wie aus NMR-Messungen unter Druck bekannt ist, werden beim Abkühlen einige der Löcher von den Leitern auf die Ketten zurück transportiert [112]. Wenn diese Löcher hauptsächlich von den O(1) Plätzen stammen, würden auf den O(2)-Plätzen mehr Ladungsträger sitzen als bei Umgebungsdruck und Raumtemperatur und damit eine mehr zweidimensionale Umgebung entstehen.

In den NMR-Messungen wurde für die undotierte  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung kein großer Anstieg der Lochkonzentration auf den Leitern beobachtet [112]. Dieses deutet darauf

hin, dass der Druck einen unterschiedlichen Einfluss auf die nieder- und hochdotierten Verbindungen hat.



**Abbildung 6.5:** (a) Reflektivität bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  als Funktion des Druckes entlang der drei Raumrichtungen. (b) Schematische Skizze der zwei-beinigen Leiterschicht. Die grünen Kreise stellen Cu-Atome und die blauen Kreise Sauerstoffatome dar.

## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die quasi-eindimensionalen Übergangsmetalloxide  $\beta$ - $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LaTiO}_{3,41}$  und  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  mittels optischer Spektroskopie unter Druck untersucht. Hierfür wurden erstmals polarisationsabhängige Reflexionsmessungen über einen breiten Frequenzbereich (FIR-NIR) unter Druck durchgeführt. Es wurden quantitative Informationen über die elektronischen und gitterdynamischen Eigenschaften entlang der verschiedenen Kristallrichtungen erhalten.

Im  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -System werden bei einer Ca-Dotierung, die einem chemischen Druck entspricht, Ladungsträger von den Ketten auf die Leiter transferiert. Die IR-Messungen unter Druck an der  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -Verbindung in einem breiten Frequenzbereich zeigen, dass beim Anlegen eines externen Drucks auch ein Anstieg der Ladungsträger auf den Leitern stattfindet. Die Zahl der Ladungsträger auf den Leitern als Funktion des Drucks ist berechnet worden. Es zeigt sich mit steigendem Druck ein Anstieg der Ladungsträger, der in eine Sättigung übergeht. Bei einem Druck von 7,5 GPa sind  $0,09 \pm 0,01$  Löcher mehr pro Cu-Atom in den Leitern vorhanden. Ob es sich dabei wie bei der Ca-Dotierung um einen Transfer der Ladungsträger von den Ketten zu den Leitern handelt, konnte mit dem derzeitigen Messaufbau nicht überprüft werden. Für solch eine Überprüfung muss der Messbereich bis ca.  $32000 \text{ cm}^{-1}$ , der sowohl die Anregungen in den Leitern wie auch in den Ketten umfasst, abgedeckt werden und es muss sichergestellt werden, dass das spektrale Gewicht unter Druck erhalten bleibt. Eine Erhöhung der Löcher auf den Leitern bei ansteigendem Druck wurde auch in neuen NMR-Messungen unter Druck gefunden und die relativen Änderungen sind in guter Übereinstimmung [112].

Aus den IR-Spektren senkrecht zur Leiterrichtung ist ersichtlich, dass unter Druck bei Raumtemperatur kein dimensionaler Übergang bis 8 GPa auftritt. Solch ein Übergang wurde jedoch in DC-Widerstandsmessungen bei tiefen Temperaturen beobachtet [48]. Daraus geht hervor, dass zum Parameter Druck zusätzlich der Parameter Temperatur benötigt wird, um einen dimensionalen Übergang im System auszubilden. Das Druckverhalten der Phononmoden zeigt keine Anomalien bis 8 GPa. Dies unterstützt

die Ergebnisse der XRD-Messungen unter Druck, bei denen kein strukturellen Phasenübergang bis 9 GPa beobachtet wurde [110, 111].

In  $\text{LaTiO}_{3,41}$  wurde ein struktureller Phasenübergang in XRD-Messungen unter Druck bei ca. 18 GPa beobachtet [95]. Die IR-Messungen zeigten signifikante Änderungen in den elektronischen und gitterdynamischen Eigenschaften bei 15 GPa. Diese konnten dem strukturellen Phasenübergang zugeordnet werden. Der Druckunterschied rührt von der Verwendung unterschiedlicher Druckmedien her. Aus den IR-Messungen wurden neue Erkenntnisse über die Hochdruckphase von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  gewonnen. Oberhalb 15 GPa steigt die optische Leitfähigkeit in der bei Umgebungsdruck isolierenden Richtung ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ ) im FIR- und MIR-Bereich an und die Phononenanregungen werden unterdrückt.  $\text{LaTiO}_{3,41}$  zeigt somit in der Hochdruckphase auch in  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  ein metallisches Verhalten. Allerdings ist die starke Anisotropie zwischen  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  und  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  in der Hochdruckphase noch vorhanden und das System ist weiterhin quasi-eindimensional. Da sich das Phononenspektrum oberhalb 15 GPa nicht wesentlich ändert, kann daraus abgeleitet werden, dass die  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder in der Hochdruckphase erhalten bleiben.

In  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  sind die druckinduzierten Effekte wie z.B. strukturelle Phasenübergänge und dimensionaler Übergang mit steigendem Druck untersucht worden. Da in den IR-Messungen im FIR-Bereich kein Anstieg der optischen Leitfähigkeit unter Druck beobachtet wird, kann daraus geschlossen werden, dass kein dimensionaler Übergang im gemessenen Druckbereich stattfindet. Basierend auf der Betrachtung der Druckabhängigkeit der IR- und Raman-aktiven Schwingungsmoden kann ein struktureller Phasenübergang bis 9 GPa, dem Druckbereich in dem bei tiefen Temperaturen Supraleitung auftritt, ausgeschlossen werden. Es wurde gesehen, dass in diesem Bereich eine kontinuierliche Umverteilung der Ladungsträger zwischen den Vanadiumplätzen stattfindet.

Aus den IR- und Raman-Messungen ist zu erkennen, dass oberhalb 9 GPa eine Umverteilung der Ladungsträger zwischen den inäquivalenten Vanadiumplätzen stattfindet, welche bei 12 GPa abgeschlossen ist. Hierbei handelt es sich um eine drastische Umverteilung da z.B. neue Moden im IR-Spektrum auftreten, sich die Charakteristik des MIR-Bandes ändert und die breite Raman-Mode sich in einen schmalen *Peak* umwandelt. Ein struktureller Phasenübergang in diesem Druckbereich konnte aufgrund der optischen Messungen nicht ausgeschlossen werden. Da sich aber das Phononenspektrum oberhalb 12 GPa sowohl in den IR- wie auch in den Raman-Messungen gegenüber dem Spektrum bei Umgebungsdruck nicht signifikant ändert, sind die strukturellen Einheiten wie  $\text{V-O}$ -Oktaeder,  $\text{V-O}$ -Polyeder und die Koordination der V-Atome bis zum höchsten gemessenen Druck von 20 GPa erhalten.



---

Aus den druckabhängigen Untersuchungen an  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{LaTiO}_{3,41}$  konnte festgestellt werden, dass die Elektron-Phonon-Wechselwirkungen eine große Rolle für die physikalischen Eigenschaften in diesen Systemen spielen. So konnte das MIR-Band aufgrund seiner Druckabhängigkeit - Verschiebung zu niedrigen Frequenzen bei Erhöhung des Drucks - den Anregungen polaronischer Ladungsträger zugeordnet werden. Diese Interpretation wird zusätzlich durch das Auftreten einer breiten Mode in den Raman-spektren von  $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  in *cc*-Polarisation, welche auf Elektron-Phonon-Kopplung zurückgeführt werden konnte, unterstützt.

Anhand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten optischen Messungen an quasi-eindimensionalen Übergangsmetalloxiden unter Druck zeigte sich, dass die polarisationsabhängige IR-Spektroskopie unter Druck eine gute Methode zur Charakterisierung niederdimensionale Systeme darstellt. Es konnten in diesen Systemen neue Informationen über die Art der elektronischen Anregungen, die druckabhängige Verteilung der Ladungsträger sowie strukturelle Phasenübergänge unter Druck erhalten werden.



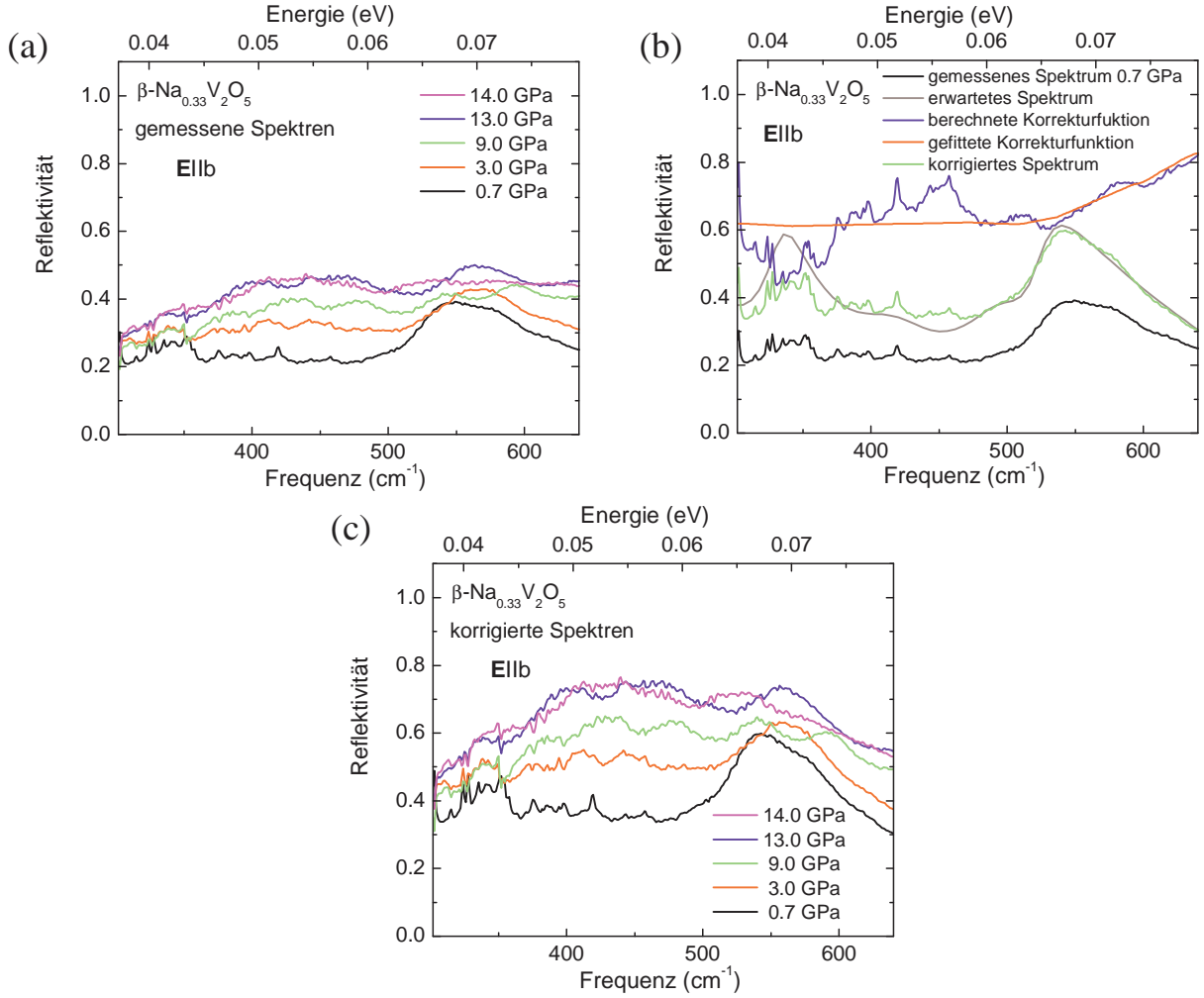
# A Korrektur der IR-Spektren

Die in Tabelle A.1 aufgeführten Spektren, mussten wie in Kapitel 3.3.7 erläutert wurde, korrigiert werden. Im Folgenden werden die gemessenen Spektren, die berechneten Korrekturfunktionen und die korrigierten Spektren gezeigt.

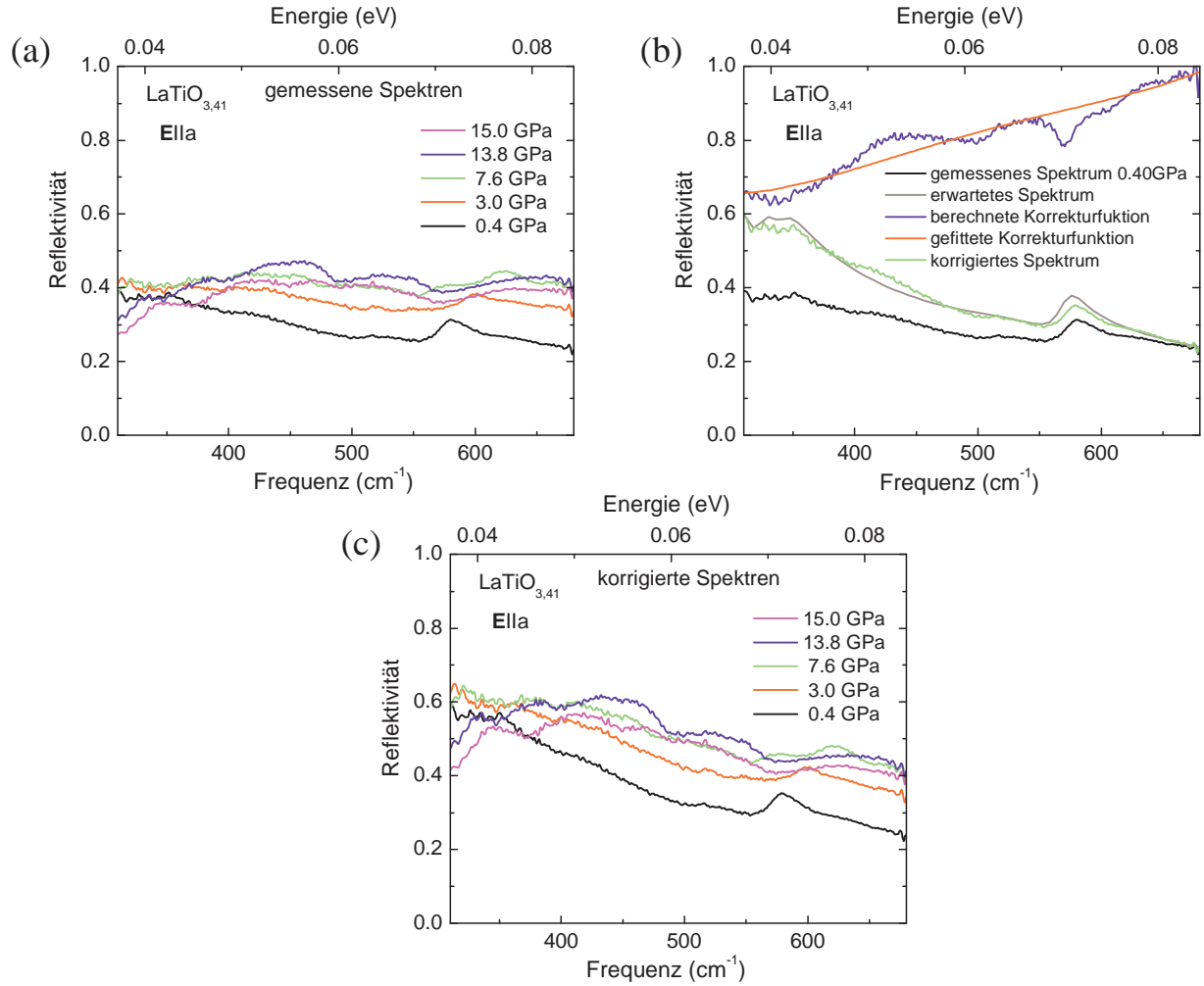
Verbindung	Frequenzbereich	Polarisationsrichtung
$\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$	FIR	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$
$\text{LaTiO}_{3,41}$	FIR	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$
$\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	FIR	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$
$\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	MIR	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$
$\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	FIR	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$
$\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	MIR	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$
$\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	NIR	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$

**Tabelle A.1:** Liste der korrigierten Spektren

## A.1 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ FIR (E||b)



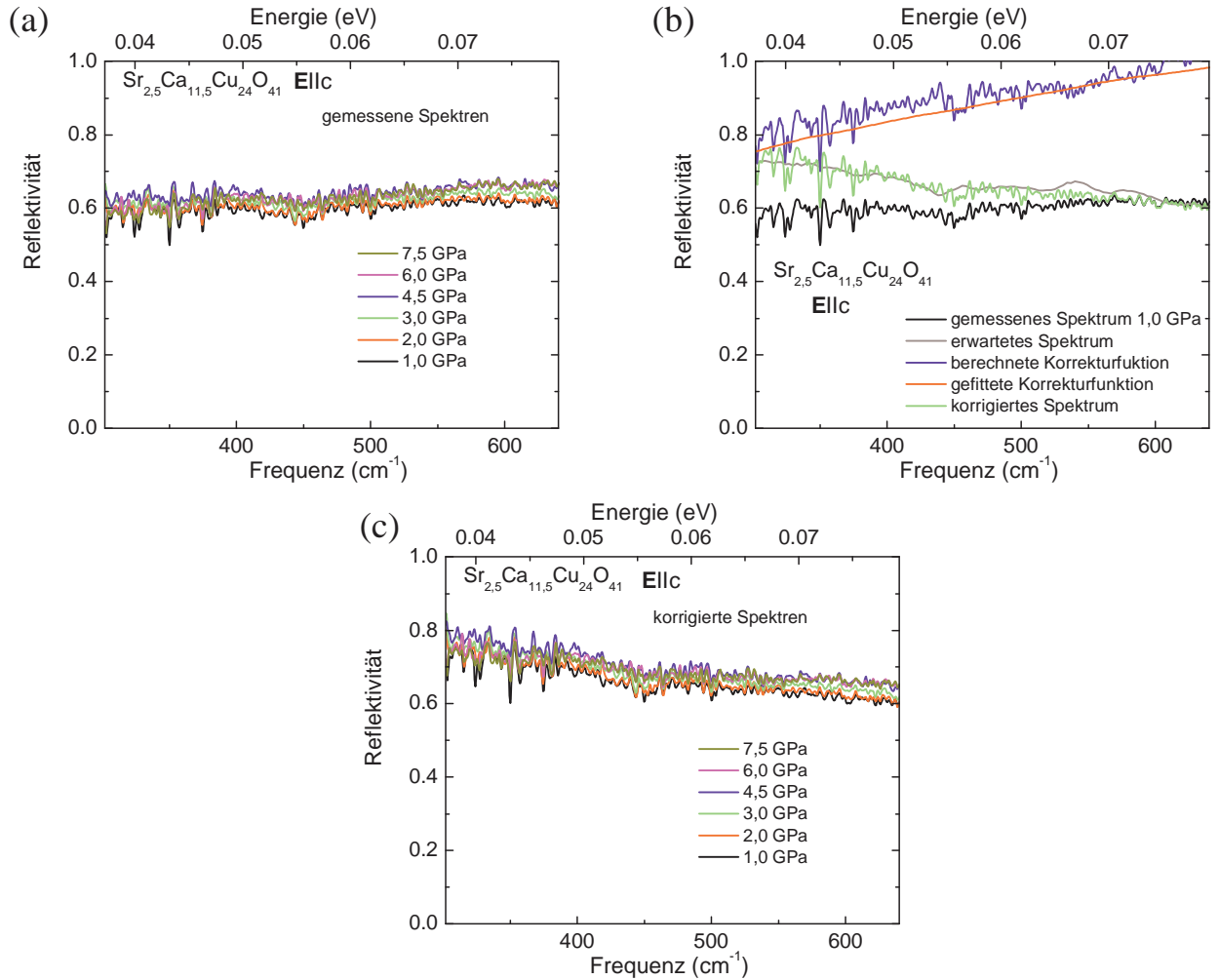
**Abbildung A.1:** Korrektur der IR-Spektren von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  entlang der  $b$ -Achse bei Raumtemperatur. Es werden (a) die gemessenen Spektren, (b) die einzelnen Schritte, die für die Korrektur der Spektren nötig waren und (c) die korrigierten Spektren gezeigt.

A.2  $\text{LaTiO}_{3,41}$  FIR ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ )

**Abbildung A.2:** Korrektur der IR-Spektren von  $\text{LaTiO}_{3,41}$  entlang der  $a$ -Achse bei Raumtemperatur. Es werden (a) die gemessenen Spektren, (b) die einzelnen Schritte, die für die Korrektur der Spektren nötig waren und (c) die korrigierten Spektren gezeigt.

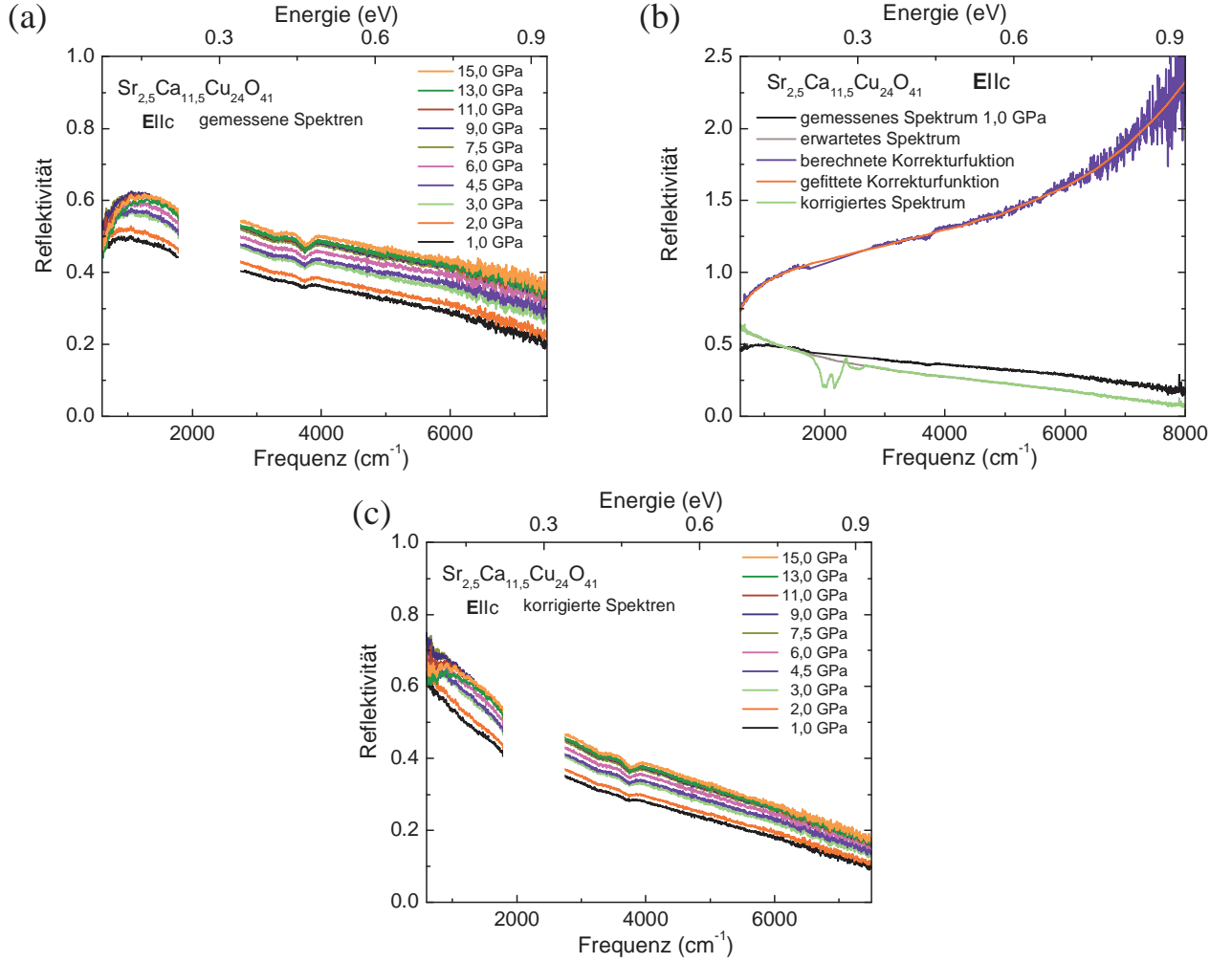
### A.3 $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (E||c)

#### FIR-Bereich



**Abbildung A.3:** Korrektur der IR-Spektren von  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  entlang der c-Achse bei Raumtemperatur im FIR-Bereich. Es werden (a) die gemessenen Spektren, (b) die einzelnen Schritte, die für die Korrektur der Spektren nötig waren und (c) die korrigierten Spektren gezeigt.

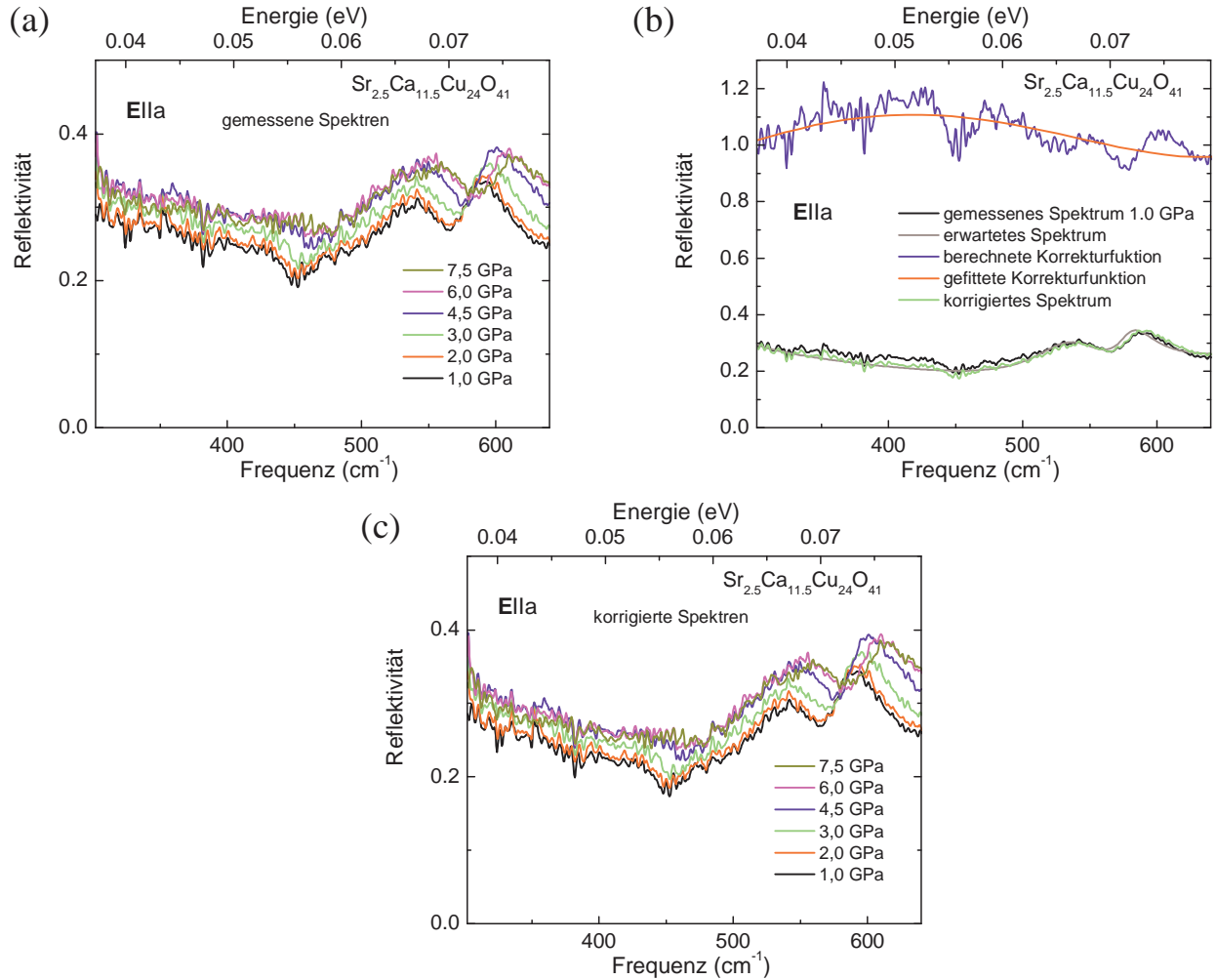
## MIR-Bereich



**Abbildung A.4:** Korrektur der IR-Spektren von  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  entlang der  $c$ -Achse bei Raumtemperatur im MIR-Bereich. Es werden (a) die gemessenen Spektren, (b) die einzelnen Schritte, die für die Korrektur der Spektren nötig waren und (c) die korrigierten Spektren gezeigt.

## A.4 $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ )

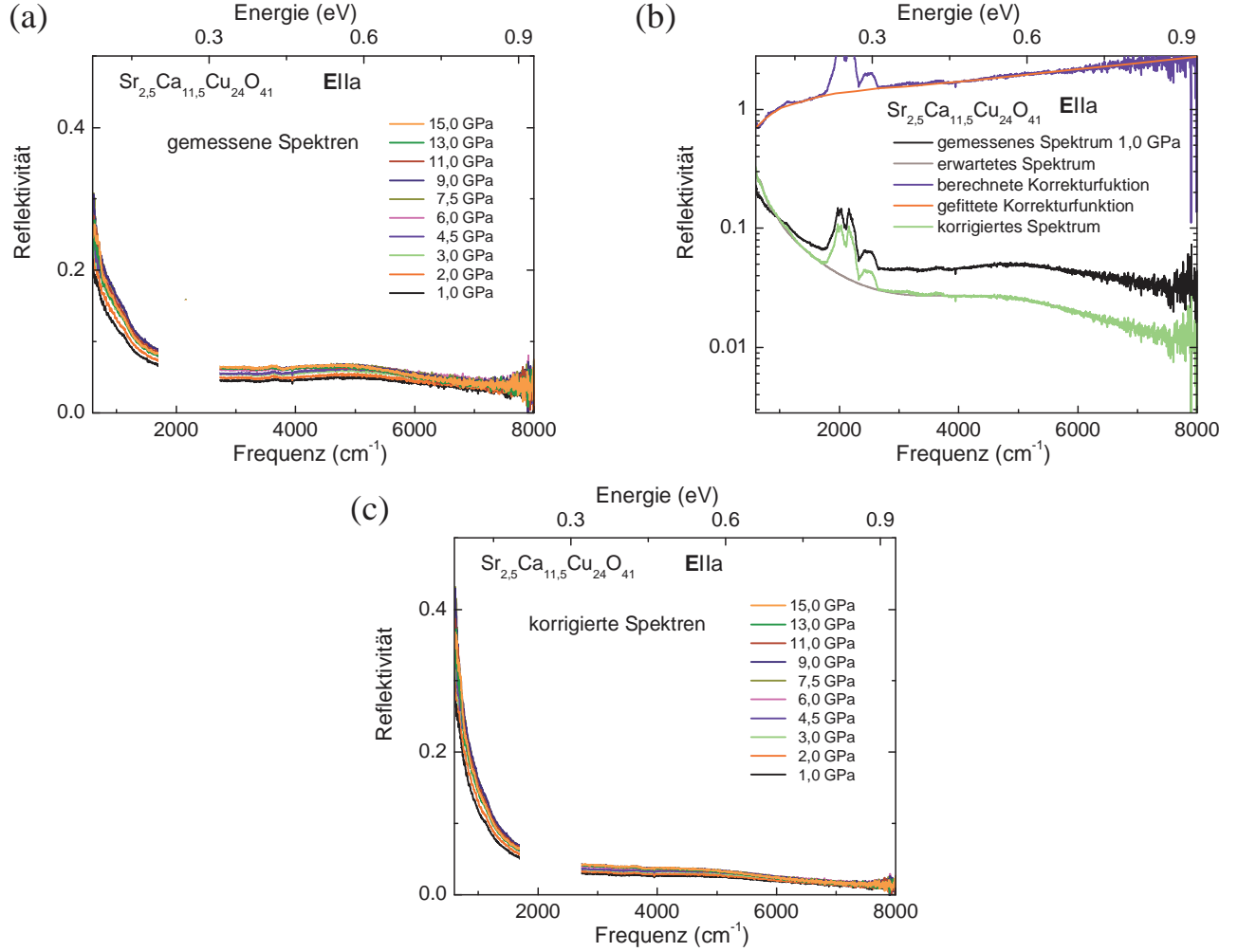
### FIR-Bereich



**Abbildung A.5:** Korrektur der IR-Spektren von  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  entlang der  $a$ -Achse bei Raumtemperatur im FIR-Bereich. Es werden (a) die gemessenen Spektren, (b) die einzelnen Schritte, die für die Korrektur der Spektren nötig waren und (c) die korrigierten Spektren gezeigt.

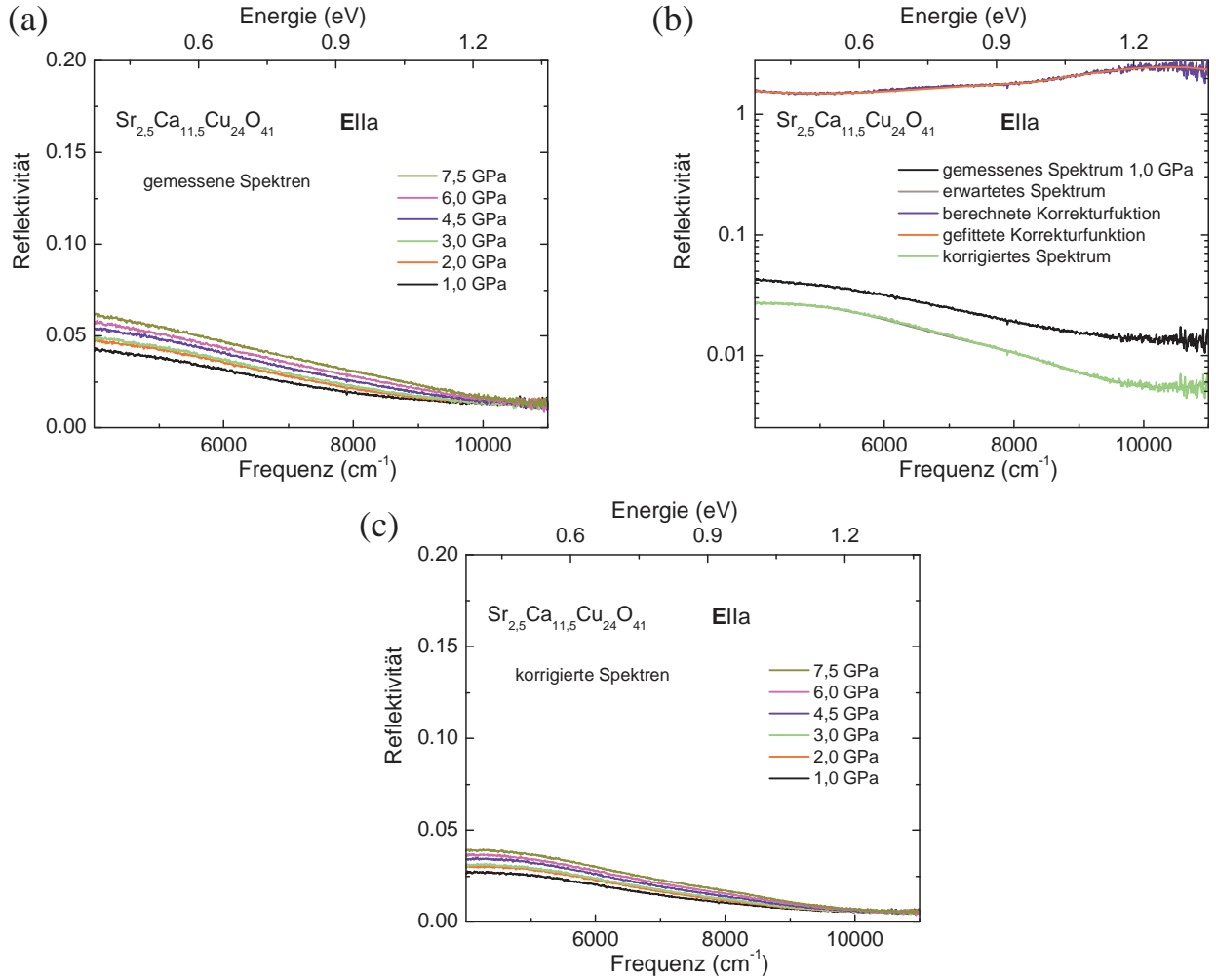


## MIR-Bereich



**Abbildung A.6:** Korrektur der IR-Spektren von  $\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{11,5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  entlang der  $a$ -Achse bei Raumtemperatur im MIR-Bereich. Es werden (a) die gemessenen Spektren, (b) die einzelnen Schritte, die für die Korrektur der Spektren nötig waren und (c) die korrigierten Spektren gezeigt.

## NIR-Bereich



**Abbildung A.7:** Korrektur der IR-Spektren von  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  entlang der *a*-Achse bei Raumtemperatur im NIR-Bereich. Es werden (a) die gemessenen Spektren, (b) die einzelnen Schritte, die für die Korrektur der Spektren nötig waren und (c) die korrigierten Spektren gezeigt.

# Literaturverzeichnis

- [1] C. A. Kuntscher, S. Schuppler, P. Haas, B. Gorshunov, M. Dressel, M. Grioni, F. Lichtenberg, A. Herrnberger, F. Mayr, and J. Mannhart. Extremely small energy gap in the quasi-one-dimensional conducting chain compound  $\text{SrNbO}_{3.41}$ . *Phys. Rev. Lett.* **89**, 236 403 (2002).
- [2] H. Yamada and Y. Ueda. Magnetic, electric and structural properties of  $\beta - \text{A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  (A=Na,Ag). *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (8), 2735–2740 (1999).
- [3] F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann, and J. Mannhart. Synthesis of perovskite-related layered  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2} = \text{ABO}_x$  type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties. *Prog. in Solid state Chem.* **29**, 1–70 (2001).
- [4] T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, and S. Tajima. Pseudogap and collective mode in the optical conductivity spectra of hole-doped ladders in  $(\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1313 (1999).
- [5] C. A. Kuntscher, D. V. der Marel, M. Dressel, F. Lichtenberg, and J. Mannhart. Signatures of polaronic excitations in quasi-one-dimensional  $\text{LaTiO}_{3.41}$ . *Phys. Rev. B* **67**, 035 105 (2003).
- [6] C. N. Presura, M. Popinciuc, P. H. M. V. Loosdrecht, D. V. der Marel, and M. Mostovoy. Charge-ordering signatures in the optical properties of  $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . *Phys. Rev. Lett.* **90**, 026 402 (2003).
- [7] B. Ruzicka, L. Degiorgi, U. Ammerahl, G. Dahlenne, and A. Revcolevschi. Temperature dependence of the anisotropic electrodynamics in the ladder compounds  $(\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . *Eur. Phys. J. B* **6**, 301–305 (1998).

- [8] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [9] T. Vuletic', T. Ivek, B. Korin-Hamzic', S. Tomic', B. Gorshunov, P. Haas, M. Dressel, J. Akimitsu, T. Sasaki, and T. Nagata. Anisotropic charge modulation in ladder planes of  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . *Phys. Rev. B* **71**, 012508 (2005).
- [10] C. A. Kuntscher, S. Schuppler, P. Haas, B. Gorshunov, M. Dressel, M. Grioni, and F. Lichtenberg. Electronic and vibrational properties of the low-dimensional perovskites  $\text{Sr}_{1-y}\text{La}_y\text{NbO}_{3.5-x}$ . *Phys. Rev. B* **70**, 245123 (2004).
- [11] G. Travaglini and P. Wachter. Charge density wave phase mode evidence in one-dimensional  $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ . *Phys. Rev. B* **30**, 1971 (1984).
- [12] I. Loa, A. Greztechnik, U. Schwarz, K. Syassen, M. Hanfland, and R. K. Kremer. Vanadium oxides  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  under high pressures: Struktural, vibrational, and electronic properties. *J. Alloys Compd.* **317** (2001).
- [13] T. Yamauchi, Y. Ueda, and N. Mori. Pressure-induced superconductivity in  $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  beyond charge ordering. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 057002–1–4 (2002).
- [14] E. M. McCarron, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, and R. L. Harlow. The incommensurate structure of  $(\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . *Mat. Res. Bull.* **23**, 1355–1365 (1988).
- [15] N. Motoyama, T. Osafune, T. Kakeshita, H. Eisaki, and S. Uchida. Effect of Ca substitution and pressure on the transport and magnetic properties of  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  with dopped two-leg Cu – O ladders. *Phys. Rev. B* **55**, R3386 (1997).
- [16] T. F. A. Müller, V. Anisimov, T. M. Rice, I. Dasgupta, and T. Saha-Dasgupta. Electronic structure of ladder cuprates. *Phys. Rev. B* **57**, R12655 (1998).
- [17] T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida. Optical study of the  $(\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  system: Evidence of hole-doped  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  ladders. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1980 (1997).
- [18] C. N. R. Rao and B. Raveau. *Transition Metal Oxides*. Wiley-VCH (1998).
- [19] P. A. Cox. *Transition metal oxides*. Oxford University Press (1992).

- [20] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible highTc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [21] D. Emin. Optical properties of large and small polarons and bipolarons. *Phys. Rev. B* **48**, 13 691 (1993).
- [22] A. Pashkin, M. Dressel, and C. A. Kuntscher. Pressure-induced deconfinement of the charge transport in the quasi-one-dimensional Mott insulator (TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>. *Phys. Rev. B* **74**, 165 118 (2006).
- [23] M. J. Rozenberg, G. Kotliar, and H. H. Kajueter. Transfer of spectral weight in spectroscopies of correlated electron systems. *Phys. Rev. B* **54** (12), 8452 (1996).
- [24] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London Series A* **276**, 238 (1963).
- [25] M. Jarrell, J. K. Freericks, and T. Pruschke. Optical conductivity of the infinite-dimensional Hubbard model. *Phys. Rev. B* **51** (17), 11 704 (1995).
- [26] T. Katsufuji, Y. Okimoto, and Y. Tokura. Spectral weight transfer of the optical conductivity in doped Mott insulators. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3497 (1995).
- [27] C. A. Kuntscher, S. Frank, A. Pashkin, M. Hoinkis, M. Klemm, M. Sing, and S. H. und R. Claessen. Possible pressure-induced insulator-to-metal transition in low-dimensional TiOCl. *Phys. Rev. B* **74**, 184 402 (2006).
- [28] H. Reik. Effekt of small polarons at high frequencies with an application to reduced strontiumtitanate. *Z. Phys.* **203**, 346 (1967).
- [29] P. Calvani, M. Capizzi, S. Lupi, P. Maselli, A. Paolone, and P. Roy. Polaronic optical absorption in electron-doped and hole-doped cuprates. *Phys. Rev. B* **53**, 2756 (1996).
- [30] S. Lupi, P. Maselli, M. Capizzi, P. Calvani, P. Giura, and P. Roy. Evolution of a polaron band through the phase diagram of Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-y</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4852 (1999).
- [31] X.-X. Bi, P. C. Eklund, and J. M. Honig. Doping dependence of the a-b-plane optical conductivity of single-crystal La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub>. *Phys. Rev. B* **48**, 3470 (1993).

- [32] K. H. Kim, J. H. Jung, and T. W. Noh. Polaron absorption in a perovskite manganite  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1517 (1998).
- [33] C. Hartinger, F. Mayr, A. Loidl, and T. Kopp. Polaronic excitations in colossal magnetoresistance manganite films. *Phys. Rev. B* **73**, 024 408 (2006).
- [34] C. Hartinger, F. Mayr, J. Deisenhofer, A. Loidl, and T. Kopp. Large and small polaron excitations in  $\text{La}_{2/3}(\text{Sr}/\text{Ca})_{1/3}\text{MnO}_3$  films. *Phys. Rev. B* **69**, 100 403 (2004).
- [35] H. G. Reik. *Polarons in ionic crystals and polar semiconductors*. North-Holland, Amsterdam (1972).
- [36] G. Burns. *High-temperature superconductivity*. Academic Press (1992).
- [37] A. V. Zenkov. Charge-transfer transitions and optical spectra of titanates. *phys. stat. sol. (b)* **241**, 2508–2515 (2004).
- [38] J. S. Lee, M. W. Kim, and T. W. Noh. Optical excitations of transition-metal oxides under the orbital multiplicity effects. *New J. Phys.* **7**, 147 (2005).
- [39] B. N. Figgis and M. A. Hitchman. *Ligand field theory and its applications*. New York: Wiley (1999).
- [40] R. Rückamp, E. Benckiser, E. Roth, M. W. Haverkort, H. Roth, T. Lorenz, A. Freimuth, L. Longen, A. Möller, G. Meyer, P. Reutler, B. Büchner, A. Revcolevschi, S.-W.-Cheong, C. Sekar, G. Krabbes, and M. Grüninger. Optical study of orbital excitations in transition-metal oxides. *New. J. Phys.* **7**, 144 (2005).
- [41] S. Biermann, A. Georges, A. Lichtenstein, and T. Giamarchi. Deconfinement transition and Luttinger to Fermi liquid crossover in quasi-one-dimensional systems. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 276 405 (2001).
- [42] T. Giamarchi. Theoretical framework for quasi-one dimensional systems. *Chem. Rev.* **104**, 5037 (2004).
- [43] H. K. Onnes. *Comm. Leiden* **122** (1911).
- [44] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).

- [45] F. Steglich, J. Aarts, C. C. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer. Superconductivity in the presence of strong Pauli paramagnetism:  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ . *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979).
- [46] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard. Superconductivity in a synthetic organic conductor  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ . *J. Physique Lett.* **41**, 95 (1980).
- [47] M. Maesato, Y. Kaga, R. Kondo, and S. Kagoshima. Control of electronic properties of  $\beta - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$  ( $M = \text{K}, \text{NH}_4$ ) by the uniaxial strain method. *Phys. Rev. B* **64**, 155 104 (2001).
- [48] T. Nagata, M. Uehara, J. Goto, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, H. T. T. Nakanishi, and N. Môri. Pressure-induced dimensional crossover and superconductivity in the hole-doped two-leg ladder compound  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1090 (1998).
- [49] D. Jérôme. The physics of organic conductors. *Science* **252**, 1509 (1991).
- [50] M. Dressel and G. Grüner. *Electrodynamics of solids*. Cambridge University Press (2002).
- [51] M. Fox. *Optical properties of solids*. Oxford University Press (2003).
- [52] F. Wooten. *Optical properties of solids*. Academic Press (1972).
- [53] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH (2001).
- [54] H. A. Kramers. *Nature* **117**, 775 (1926).
- [55] R. de L. Kronig. *J. Opt. Soc. Am.* **12**, 547 (1926).
- [56] O. Madelung, H. Weis, and M. Schulz. *Landoldt Börnstein numerical data and functional relationships in science and technology, New Series*, vol. 17 (1982).
- [57] M. I. Eremets and Y. A. Timofeev. Miniature diamond anvil cell: Incorporating a new design for anvil alignment. *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3123 (1992).
- [58] A. L. Ruoff and K. Ghandehari. Refractive index of diamond anvils at high pressure (1994).

- [59] G. Huber, K. Syassen, and W. B. Holzapfel. Pressure dependence of 4f levels in europium pentaphosphate up to 400 kbar. *Phys. Rev. B* **15**, 5123 (1977).
- [60] W. F. Sherman and A. A. Stadtmüller. *Experimental techniques in high-pressure research*. John Wiley & Sons LTD (1987).
- [61] H. Mao, J. Xu, and P. Bell. Calibration of the ruby pressure scale to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J. Geophys. Res [Atmos.]* **91**, 4673 (1986).
- [62] T. Zhou. *Optical spectroscopic studies on transition metal oxides and HgO under high pressure*. Ph.D. thesis, MPI für Festkörperphysik Stuttgart (1998).
- [63] K. Michel. *Grundzüge der Theorie des Mikroskops*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart (1964).
- [64] J. S. Plaskett and P. N. Schatz. On the Robinson and Price (Kramers-Kronig) method of interpreting reflection data taken through a transparent window. *J. Chem. Phys* **38**, 612 (1963).
- [65] H. Kuzmany. *Solid-State Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1998).
- [66] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, and S. P. S. Porto. Normal mode determination in Crystals. *J. Raman Spec.* **10**, 253 (1981).
- [67] M. Isobe and Y. Ueda. Magnetic susceptibility of quasi-one-dimensional compound  $\alpha'$  –  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  possible Spin-Peierls compound with high critical temperature of 34 K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1178–1181 (1996).
- [68] M. Köppen, D. Pankert, R. Hauptmann, M. Lang, M. Weiden, C. Geibel, and F. Steglich. Interference of a first-order transition with the formation of a spin-Peierls state in  $\alpha'$  –  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . *Phys. Rev. B* **57**, 8466 (1998).
- [69] H. Seo and H. Fukuyama. Charge ordering and spin gap in  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2602–2605 (1998).
- [70] M. J. Konstantinović, Z. V. Popović, A. Belić, A. Vesil'ev, M. Isobe, and Y. Ueda. First evidence for charge ordering in  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  from Raman spectroscopy. *J. Solid State Commun.* **112**, 397 (1999).



- 
- [71] M. Lohmann, H.-A. K. von Nidda, M. V. Eremin, A. Loidl, G. Obermeier, and S. Horn. Charge order in  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  studied by EPR. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1742 (2000).
- [72] G. Obermeier. *Evolution der strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften von  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  als Funktion der Natriumkonzentration*. Ph.D. thesis, Universität Augsburg (2003).
- [73] A. D. Wadsley. The crystal structure of  $\text{Na}_{2-x}\text{V}_6\text{O}_{15}$ . *Acta Cryst.* **8**, 695 (1955).
- [74] K. Maruyama and H. Nagasawa. NMR studies of quasi-one-dimensional conductor  $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . *J. Phys. Soc. Jpn. Lett.* **48** (6), 2159 (1980).
- [75] J. B. Goodenough. Interpretation of  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5 - \beta$  and  $\text{M}_x\text{V}_{2-y}\text{T}_y\text{O}_5 - \beta$  phase. *J. Sol. Chem.* **1**, 349 (1970).
- [76] M. Onoda, T. Takahashi, and H. Nagasawa. Microscopic evidences of bipolarons in the quasi-one-dimensional conductor  $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . *J. Phys. Soc. Japan* **51** (12), 3868–3875 (1982).
- [77] M.-L. Doublet and M.-B. Lepetit. Leading interactions in the  $\beta - \text{SrV}_6\text{O}_{15}$  compound. *Phys. Rev. B* **71**, 075 119 (2005).
- [78] T. Suzuki, I. Yamauchi, M. Itoh, T. Yamauchi, and Y. Ueda. Local magnetic susceptibility and electronic structure of the quasi-one-dimensional conductor  $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ :  $^{51}\text{V}$  NMR study in a single crystal. *Phys. Rev. B* **73**, 224 421 (2006).
- [79] I. Yamauchi, M. Itoh, T. Yamauchi, and Y. Ueda.  $^{51}\text{V}$  Nuclear spin-lattice relaxation in the quasi-one-dimensional conductor  $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . *Phys. Rev. B* **74**, 104 410 (2006).
- [80] M. Itoh, I. Yamauchi, T. Kozuka, T. Suzuki, T. Yamauchi, J.-I. Yamaura, and Y. Ueda. Charge disproportionation and metal-insulator transition in the quasi-one-dimensional conductor  $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ :  $^{23}\text{Na}$  NMR study of a single crystal. *Phys. Rev. B* **74**, 054 434 (2006).
- [81] Y. Ueda, H. Yamada, M. Isobe, and T. Yamauchi. Charge order and quasi-one-dimensional behavior in  $\beta(\beta') - \text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . *J. Alloys Compd.* **317** (2001).

- [82] J.-I. Yamaura, M. Isobe, H. Yamada, T. Yamauchi, and Y. Ueda. Low temperature x-ray study of  $\beta - \text{A}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 957–960 (2002).
- [83] M. Heinrich, H.-A. K. von Nidda, R. M. Eremina, A. Loidl, C. Helbig, G. Obermeier, and S. Horn. Spin dynamics and charge order in  $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . *Phys. Rev. Lett.* **93**, 116 402 (2004).
- [84] M. Itoh, N. Akimoto, H. Yamada, M. Isobe, and Y. Ueda. NMR study of charge ordering and magnetic correlation in vanadium oxide bronzes. *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (Suppl.B), 155–160 (2000).
- [85] M. Itoh, N. Akimoto, H. Yamada, M. Isobe, and Y. Ueda. NMR study of local magnetic and electronic properties of vanadium bronzes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **62**, 351–354 (2001).
- [86] A. N. Vasil'ev, V. I. Marchenko, A. I. Smirnow, S. S. Sosin, H. Yamada, and Y. Ueda. Magnetic ordering in the mixed-valence compound  $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . *Phys. Rev. B* **64**, 174 403 (2001).
- [87] G. Obermeier, D. Ciesla, S. Klimm, and S. Horn. Pressure dependence of phase transition in the quasi-one-dimensional metal-insulator transition system  $\beta - \text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ . *Phys. Rev. B* **66**, 085 117 (2002).
- [88] C. N. Presura. *Energetics and ordering in strongly correlated oxides as seen in optics*. Ph.D. thesis, Rijksuniversiteit Groningen (2003).
- [89] P. H. M. V. Loosdrecht, C. Presura, M. Popinciuc, D. V. der Marel, G. Maris, T. T. M. Palstra, P. J. M. V. Bentum, H. Yamada, T. Yamauchi, and Y. Ueda. Charge and sodium ordering  $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . *J. Supercond.* **15**, 587 (2002).
- [90] L. Degiorgi, P. Wachter, and C. Schlenker. Optical evidence of the bipolaronic ground state in the low temperature phase of  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . *Physica B: Cond. Matter* **164**, 305 (1990).
- [91] M. J. Rice. Organic linear conductors as systems for the study of electron-phonon interactions in the organic solid state. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 36 (1976).
- [92] P. Daniels, F. Lichtenberg, and S. V. Smaalen. Perovskite-related  $\text{LaTiO}_{3.41}$ . *Acta Cryst. C* **59**, i15–i17 (2003).

- 
- [93] K. Thirunavukkurasu. *Electronic and magnetic properties of quasi-one-dimensional titanates*  $(\text{La, Ca})_{1-y}\text{TiO}_{3.5-x}$ . Master's thesis, Universität Stuttgart (2004).
- [94] K. Thirunavukkuarasu, F. Lichtenberg, and C. A. Kuntscher. Doping dependence of the optical properties of low-dimensional perovskite-related  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{TiO}_{3.4\pm\delta}$ . *J. Phys. :Condens.Matter* **18**, 9173–9187 (2006).
- [95] I. Loa, K. Syassen, X. Wang, F. Lichtenberg, M. Hanfland, and C. A. Kuntscher. Crystal structure of  $\text{LaTiO}_{3.41}$  under pressure. *Phys. Rev. B* **69**, 224 105 (2004).
- [96] E. Dagotto, J. Riera, and D. Scalapino. Superconductivity in ladders and coupled planes. *Phys. Rev. B* **45**, 5744 (1992).
- [97] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori, and K. Kinoshita. Superconductivity in the ladder material  $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41.84}$ . *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2764–2767 (1996).
- [98] R. S. Eccelston, M. Uehara, J. Akimitsu, H. Eisakti, N. Motoyama, and S.-I. Uchida. Spin dynamics of the spin-ladder dimer-chain material  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1313 (1998).
- [99] S. Katano, T. Nagata, J. Akimitsu, M. Nishi, and K. Kakurai. Spin Gap in the hole-doped spin ladder system  $(\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5})\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ : Neutron inelastic scattering study. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 636 (1999).
- [100] T. Vuletic', B. Korin-Hamzic', T. Ivek, S. Tomic', B. Gorshunov, M. Dressel, and J. Akimitsu. The spin-ladder and spin-chain system  $(\text{La, Y, Sr, Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ : Electronic phases, charge and spin dynamics. *Phys. Rep.* **428**, 169 (2006).
- [101] T. Vuletic', B. Korin-Hamzic', S. Tomic', B. Gorshunov, P. Haas, T. Room, M. Dressel, J. Akimitsu, T. Sasaki, and T. Nagata. Suppression of the charge-density-wave state in  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  by calcium doping. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257 002 (2003).
- [102] G. Blumberg, P. Littlewood, A. Gozar, B. S. Dennis, N. Motoyama, H. Eiaki, and S. Uchida. Sliding density wave in  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ladder compounds. *Science* **297**, 584 (2002).

- [103] A. Rusydi, P. Abbamonte, H. Eisaki, Y. Fujimaki, G. Blumberg, S. Uchida, and G. Swatzky. Quantum melting of the hole crystal in the spin ladder of  $(\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . *Phys. Rev. Lett.* **97**, 016 403 (2006).
- [104] K.-Y. Choi, M. Grove, P. Lemmens, M. Fischer, G. Güntherodt, U. Ammerahl, B. Büchner, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, and J. Akimitsu. Charge density waves in  $(\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ : Electron correlations versus structural effects. *Phys. Rev. B* **73**, 104 428 (2006).
- [105] B. Gorshunov, P. Haas, T. Room, M. Dressel, T. Vuletic', B. Korin-Hamzic', S. Tomic', J. Akimitsu, and T. Nagata. Charge-density wave formation in  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . *Phys. Rev. B* **66**, 060 508(R) (2002).
- [106] M. v. Zimmermann, J. Geck, S. Kiele, R. Klingeler, and B. Büchner. Structural modulations in  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  and their relation to charge ordering. *Phys. Rev. B* **73**, 115 121 (2006).
- [107] P. Haas. *Optische Eigenschaften des Spinketten-Spinleiter-Systems  $(\text{Sr, Ca, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$* . Ph.D. thesis, Universität Stuttgart (2004).
- [108] N. Nücker, M. Merz, C. A. Kuntscher, S. Gerhold, S. Schuppler, R. Neudert, M. S. Golden, J. Fink, D. Schild, S. Stadler, V. Chakarian, J. Freeland, Y. U. Idzerada, K. Conder, M. Uehara, T. Nagata, J. Goto, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, U. Ammerahl, and A. Revcolevschi. Hole distribution in  $(\text{Sr, Ca, Y, La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ladder compounds studied by x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B* **62**, 14 384 (2000).
- [109] R. Klingler. Leibniz-Institut für Festkörper-und Werkstoffforschung Dresden private Kommunikation .
- [110] M. Isobe, T. Ohata, M. Onoda, J. Q. L. F. Izumi, S. Nakano, Y. Matsui, E. Tahkyama-Muromachi, T. Matsumoto, and H. Hayakawa. Structural and electrical properties under high pressure for the superconducting spin-ladder system  $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ . *Phys. Rev. B* **57**, 613 (2005).
- [111] S. Pachot, P. Bordet, R. Cava, C. Chaillout, C. Darie, M. Hanfland, M. Marezio, and H. Takagi. High-pressure synchrotron-diffraction study of the superconducting spin-ladder compounds  $(\text{Sr/M})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ( $\text{M} = \text{Ca, Ba, Nd}$ ). *Phys. Rev. B* **59**, 12 048 (2005).

- [112] Y. Piskunov, D. Jérôme, P. Auban-Senzier, P. Wzietek, C. Bourbonnais, U. Ammerahal, G. Dhalenne, and A. Revolevski.  $(\text{Sr}/\text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  spin ladders studied by NMR under pressure. *Phys. Rev. B* **72**, 064 512 (2005).
- [113] C. A. Kuntscher, S. Frank, I. Loa, K. Syassen, T. Yamauchi, and Y. Ueda. Infra-red properties of the quasi-one-dimensional superconductor  $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  under pressure. *Phys. Rev. B* **71**, 220 502(R) (2005).
- [114] S. Frank, C. A. Kuntscher, I. Gregora, J. Petzelt, T. Yamauchi, and Y. Ueda. Pressure-induced changes in the optical properties of quasi-one-dimensional  $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . *Phys. Rev. B* **76**, 075 128 (2007).
- [115] M. J. Popovic', Z. V. Konstantinovic', V. V. Moshchalkov, M. Isobe, and Y. Ueda. Raman scattering study of charge ordering in  $\beta - \text{Ca}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . *J. Phys. Cond. Matter* **15** (2003).
- [116] Z. V. Popovic', M. J. Konstantinovic', R. Gajc', V. Popov, M. Isobe, Y. Ueda, and V. V. Moshchalkov. Phonon dynamics in  $\text{AV}_2\text{O}_5$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Cs}$ ) Oxides. *Phys. Rev. B* **65**, 184 303 (2002).
- [117] Z. V. Popovic', M. J. Konstantinovic', R. Gajc', V. Popov, Y. S. Raptis, A. N. Vesil'ev, M. Isobe, and Y. Ueda. Lattice vibrations in spin-Peierls compound  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . *J. Solid State Commun.* **110**, 381 (1999).
- [118] S. Frank, C. A. Kuntscher, I. Loa, K. Syassen, and F. Lichtenberg. Effect of pressure on the polarized infrared optical response of the quasi-one-dimensional conductor  $\text{LaTiO}_{3.41}$ . *Phys. Rev. B* **74**, 054 105 (2006).
- [119] T. Arima, Y. Tokura, and J. B. Torrance. Variation of optical gaps in perovskite-type 3d transition-metal oxides. *Phys. Rev. B* **48**, 17 006 (1993).
- [120] Y. Fujishima, Y. Tokura, T. Arima, and S. Uchida. Optical-conductivity spectra of  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ : Filling-dependent effect of the electron correlation. *Phys. Rev. B* **46**, 11 167 (1992).
- [121] M. J. Konstantinovic', Z. V. Popovic', V. V. Moshchalkov, C. Presura, R. Gajic', M. Isobe, and Y. Ueda. Optical properties of  $\alpha - \text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . *Phys. Rev. B* **65**, 245 103 (2002).

- [122] W. S. Bacsa, R. Lewandowska, A. Zwick, and P. Millet. Anisotropic electron-phonon coupling in  $\alpha - \text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . *Phys. Rev. B* **61** (2000).
- [123] I. Loa, U. Schwarz, M. Hanfland, R. K. Kremer, and K. Syassen. Crystal structure and optical spectroscopy of  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  under pressure. *phys. stat. sol. (b)* **215**, 709 (1999).
- [124] S. A. Golubchik, M. Isobe, A. N. Ivlev, B. N. Mavrin, M. N. Popova, A. B. Sushkov, Y. Ueda, and A. N. Vasil'ev. Raman, infrared and optical spectra of the Spin-Peierls compound  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 4042–4046 (1997).
- [125] M. J. Konstantinovic', K. Ladavac, A. Belic', A. N. Vesil'ev, M. Isobe, and Y. Ueda. Light scattering from electronic and magnetic excitations in  $\alpha - \text{NaV}_2\text{O}_5$ . *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 2103 (1999).
- [126] M. Fischer, P. Lemmens, G. Els, G. Güntherodt, E. Y. Sherman, E. Morr  , C. Geibel, and F. Steglich. Spin-gap behavior and charge ordering in  $\alpha - \text{NaV}_2\text{O}_5$  probed by light scattering. *Phys. Rev. B* **60**, 7284 (1999).
- [127] K. Okazaki, A. Fujimori, T. Yamauchi, and Y. Ueda. Angle-resolved photoemission study of the quasi-one-dimensional superconductor  $\beta - \text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . *Phys. Rev. B* **69**, 140 506 (2004).
- [128] S. Tokumitsu, G.-D. Liu, S. Erhold, E. Pellegrin, S. Schuppler, M. Kall  ne, L. Kipp, F. Lichtenberg, R. Eder, and H. Winter. Quasi-1D electronic structure and pseudogap of the layered titanate  $\text{LaTiO}_{3.41}$ . *unpublished* .
- [129] Z. X. Shen, C. W. Ong, S. H. Tang, and M. H. Kuok. Spectroscopic evidence of pressure-induced amorphization in  $\alpha - \text{NaVO}_3$ . *Phys. Rev. B* **49**, 1433 (1994).
- [130] T. Takahashi, T. Yokoya, A. Ashihara, O. Akaki, H. Fujisawa, A. Chainani, M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, and H. Tsunetsugu. Angle-resolved photoemission study of the ladder compound  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . *Phys. Rev. B* **56**, 7870 (2006).
- [131] T. Sato, T. Yokoya, T. Takahashi, M. Uehara, T. Nagata, J. Goto, and J. Akimitsu. Angle-resolved photoemission study of superconducting ladder compound  $(\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1912 (1998).

- [132] T. Yokoya, H.-D. Kim, A. Ashihara, H. Kumigashira, H. Fujisawa, T. Takahashi, M. Uehara, T. Nagata, and J. Akimitsu. High-resolution angle-resolved photoemission of  $(\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ( $x=0$  and  $6$ ). *Physica C* **282**, 997 (1997).
- [133] E. Kaneshita, I. Martin, and A. R. Bishop. Pressure-induced phase transition and bipolaronic sliding in a hole-doped  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ -ladder system. *Phys. Rev. B* **73**, 094 514 (2006).





# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Betreuern, Kollegen und Freunden, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bedanken:

Als erstes bei Frau Prof. Dr. Christine A. Kuntscher für die Möglichkeit zur Durchführung dieses interessanten abwechslungsreichen Dissertation. Ihre stets offene Tür ermöglichte eine großzügige fachliche Unterstützung bei wissenschaftlichen und experimentellen Problemen.

Bei Herrn Prof. Dr. Alois Loidl für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei Herrn Prof. Dr. Martin Dressel für die Aufnahme und Betreuung an seinem Institut, während meiner Promotionszeit in Stuttgart.

Besonders bei meinen Kollegen, vor allem Komalavalli Thirunavukkuarasu und Dr. Alexej Pashkin für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung bei meiner Dissertation. Ihnen gelang es immer mich nach Rückschlägen erneut zu motivieren.

Bei Gabrielle Untereiner und Beate Spörhase für die Probenpräparation, ohne die meine Dissertation nicht möglich gewesen wäre.

Den Mitarbeitern der Mechnik- und Elektronikwerkstatt an der Universität Augsburg und Universität Stuttgart für die schnelle und zuverlässige Unterstützung bei Neuankertigungen und Reparaturen.

Bei Prof. Dr. Siegfried R. Horn und allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Experimentalphysik II der Universität Augsburg für die herzliche Aufnahme, die mir ein schnelles Eingewöhnen in Augsburg ermöglichte.

Bei Matthias Knoll für seine Unterstützung bei der kritischen Durchsicht meiner Dissertationsarbeit.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Physik I an der Universität Stuttgart, für die angenehme Zeit am Institut.

Außerdem bei Thomas Haiber, meinen Eltern und Freunden, die mich moralisch während dieser Zeit unterstützt haben.



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Simone Frank  
geboren am 28.01.1979 in Bietigheim-Bissingen

## Bildung

1985 – 1995	Georg-Hager-Grundschule in Mundelsheim
1989 – 1995	Realschule in Besigheim <b>Realschulabschluss</b>
1995 – 1998	Robert-Franck-Schule in Ludwigsburg (Wirtschaftsgymnasium) <b>Allgemeine Hochschulreife</b>
1998 – 2000	Universität Stuttgart <b>Vordiplom</b> (Geologie)
2000 – 2003	Ludwig Maximilian Universität München <b>Diplom</b> (Mineralogie), Betreuer: Prof. Dr. W. Moritz Thema: <i>Niederenergetische Elektronenbeugung zur Charakterisierung der Magnetit (100) -Fläche</i>
2003 – 2006	Universität Stuttgart <b>Promotionsbeginn</b>
07/2006	Universität Augsburg <b>Promotion</b> , Betreuer: Prof. Dr. C. A. Kuntscher